

Über substituierte Indenofluorene,
-fluorenyle und deren Desbenzoderivate

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Michael Große
Jessen / Elster

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549022_0015

Über substituierte Indenofluorene,
-fluorenyle und deren Desbenzoderivate

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin



vorgelegt von
Michael Große
Jessen / Elster



Gutachter: Prof.Dr.D.Rewicki
Prof.Dr.G.Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: 15.2.1977

Meiner lieben Frau

Inhaltsübersicht

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	7
3.	Allgemeiner Teil	8
3.1	tert.-Butylierung von Fluoren	8
3.1.1	Isolierung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte	10
3.1.2	Strukturzuordnung	19
3.1.2.1	Mit Hilfe von Verschiebungsreagenzien über die Verschiebungsparameter	19
3.1.2.2	Mit Hilfe von Verschiebungsreagenzien über die Komplexstabilitätskonstanten	31
3.1.3	Gezielte tert.-Butylierung	40
3.1.4	Zum Reaktionsverlauf der tert.-Butylierung	43
3.1.5	Tetra-tert.-butylfluorenyl	46
3.2	Darstellung substituierter Indenofluorene	50
3.2.1	Gewinnung weiterer Fluorenone	52
3.2.2	Substituierte Fluorenonhydrazone	53
3.2.3	Darstellung der Diazoverbindungen	57
3.2.4	Darstellung substituierter Spirofluorenindazole durch Umsetzung von substituierten Diazofluorenen mit Dehydrobenzol	60
3.2.5	Darstellung substituierter Spirofluorenindazole durch Umsetzung von Diazofluoren mit substituierten Dehydrobenzolen	65
3.2.6	Thermo- und Photolyse der Alkyl-spirofluorenindazole	74
3.2.7	Zum regioselektiven Verlauf der Indazolfragmentierung	83
3.2.8	Untersuchung über die Regioselektivität bei der Thermolyse der substituierten Spirofluorenindazole 18e-18i	93
3.2.9	Eigenschaften der Indenofluorene	100

3.2.10	Reaktionen am gespannten Benzolring des Indenofluorens	103
3.2.11	Difluoradenyle	106
3.3	Darstellung substituierter 3.3-Biphenylencyclopropene und Cyclopenta[jk]fluorene	114
3.3.1	Reaktionen der substituierten 3.3-Biphenylencyclopropene mit Basen	123
3.4	Weitere Synthesen	126
4.	Experimenteller Teil	129
4.1	tert.-Butylierung von Fluoren	130
4.2	Darstellung der Indenofluorene 28a-p	142
4.3	[2+4]-Cycloadditionen am gespannten Ring des Indenofluorens	164
4.4	Darstellung substituierter Biphenylencyclopropene und Cyclopenta[jk]fluorene	167
4.5	Ringöffnungsreaktionen	169
4.6	Weitere Synthesen	170
5.	Zusammenfassung	172
6.	Literaturverzeichnis	176

1. Einleitung

Die Chemie der Carbanionen ist ein wichtiger Teilbereich der organischen Chemie, der auch gegenwärtig - vor allem im Zusammenhang mit der Chemie der Organometallverbindungen - noch in stürmischer Entwicklung begriffen ist. Ein seit langem interessierender Teilaspekt der Carbanionenchemie ist die Frage nach der relativen Stabilität von Carbanionen. Diese Frage kann man auch als Frage nach der CH-Acidität der korrespondierenden Kohlenwasserstoffe verstehen: So ist die Anordnung von Carbanionen in einer Reihe nach fallender Stabilität gleichbedeutend mit einer Reihenfolge der entsprechenden konjugierten CH-Säuren nach abnehmender Säurestärke. Es bereitete allerdings lange Zeit große Schwierigkeiten, eine umfassende pK_a -Skala für Kohlenwasserstoffe zu erstellen, da diese - beginnend mit den Paraffinen bis hin zu den hochaciden und den mineralsauren Cyan-substituierten CH-Säuren - einen Bereich von ca. 50 Einheiten überstreicht. Gerade die Messung der relativen Acidität von sehr schwachen CH-Säuren (wie z.B. Äthan) ist außerordentlich schwierig und gelingt nur über die Untersuchung von Ummetallierungsgleichgewichten ^{1,2)} oder durch Messung kinetischer Aciditäten ³⁾. Ein weiteres Problem besteht bei den Aciditätsmessungen in den für verschiedene Verbindungsklassen unterschiedlichen Solvatations- und Gegenioneneffekten ⁴⁾. Frei von solchen Effekten ist die Ermittlung von Aciditätsreihen in der Gasphase mit Hilfe der Ionen-Cyclotron-Resonanz-Spektroskopie ⁵⁾, da solche Messungen zu nur durch die Struktur der Verbindungen bestimmten Aciditäten ("intrinsic acidities") führen.

Neben der Abhängigkeit der CH-Acidität vom s-Charakter des betreffenden Kohlenstoffatoms ^{6,7)}, von induktiven und mesomeren Substituenteneffekten, ist als wichtiger Faktor die Mesomeriestabilisierung beim Übergang der CH-aciden Verbindung in das Anion erkannt worden ⁸⁾. So wurde ein

linearer Zusammenhang zwischen dem Gewinn an π -Elektronenenergie ΔE_π ^{9,10)} und den pk_a -Werten gefunden. Durch die gezielte Synthese von sogenannten hochaciden Kohlenwasserstoffen konnte vor allem die Arbeitsgruppe um R.Kuhn^{11,12)} die auf Wasser bezogene pk_a -Skala der Kohlenwasserstoffe nicht nur um ca. 10 Einheiten erweitern, sondern die pk_a - ΔE_π -Beziehung bestätigen (s.Abb. 1).

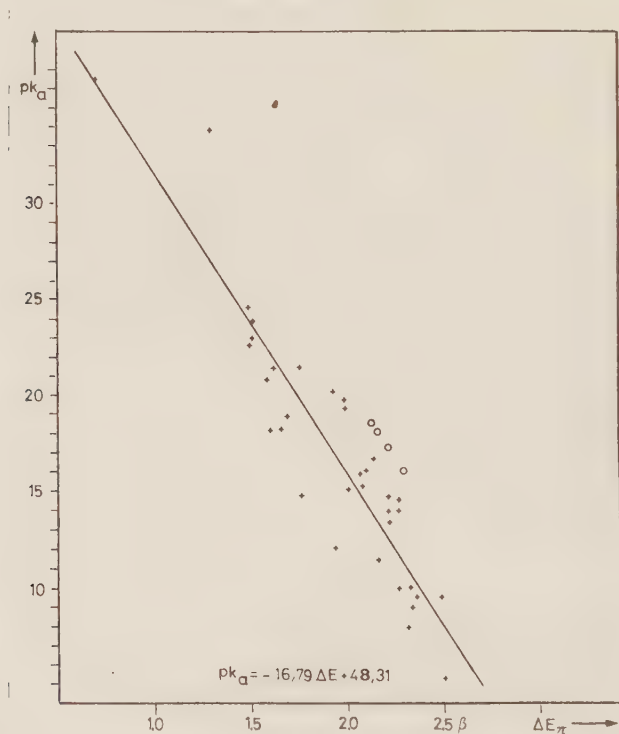
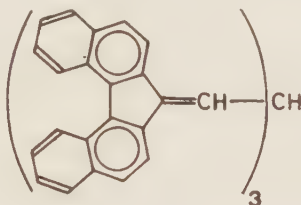
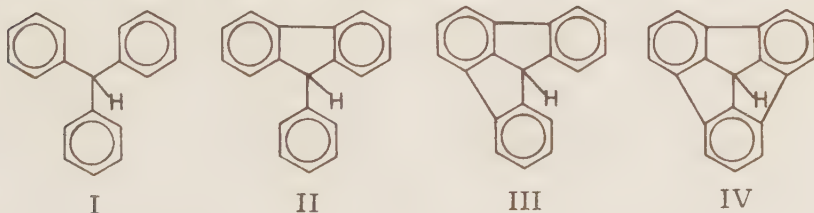


Abbildung 1: pk -Werte von Kohlenwasserstoffen mit mesomeriestabilisierten Carbanionen als Funktion des nach Hückel berechneten Gewinns an π -Elektronenenergie ΔE_π ¹⁴⁾.

Bei der Synthese der hochaciden Kohlenwasserstoffe wurde hauptsächlich von carbocyclischen Verbindungen ausgegangen, die benzoanellierte Cyclopentadiene über Alkenbrücken derart verknüpft enthalten, daß eine durchgehende Konjugation erst im Carbanion möglich ist. Das Tris-[7H-dibenzo(c;g)-fluorenylidenmethyl]methan ist mit einem pK_a -Wert von 5,9 der acideste Kohlenwasserstoff aus dieser Reihe ¹³⁾.



Im Hinblick auf die Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Acidität und Struktur bei Kohlenwasserstoffen stellte sich die Frage nach der Möglichkeit einer weiteren Aciditätserhöhung. Eine Steigerung der Acidität konnte in den folgenden Verbindungsreihen durch eine Zunahme der Spannungsenergie in den Kohlenwasserstoffen erwartet werden.

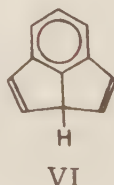
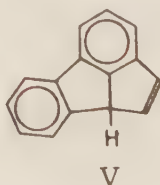
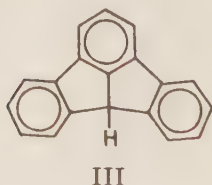


Während ein Zurückbleiben der Säurestärke hinter dem rechnerischen Erwartungswert bei den Verbindungen I und II aufgrund der Verdrillung der Phenylreste beobachtet wird ^{15,16)}, läßt sich durch Überbrückung weiterer Phenylreste (zu III bzw. IV) nicht nur die durch Einebnung bewirkte Erniedrigung

des pk_a -Wertes, sondern auch eine Aciditätssteigerung durch Abnahme der Spannungsenergie der hochgespannten Systeme III und IV beim Übergang in das Anion vermuten. In der Reihe I $\rightarrow$ III fand man diese Annahme bestätigt; die Synthese des dreifach überbrückten Systems IV gelang bisher aber noch nicht. Aufgrund der bekannten ΔE_π - pk_a -Beziehung läßt sich für diese Verbindung - Spannungseffekte noch nicht berücksichtigt - ein pk_a -Wert von ca. 10 abschätzen:

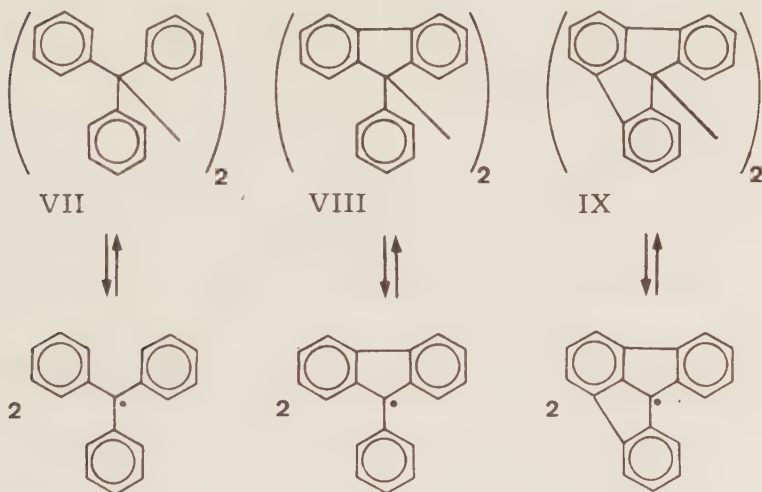
		pk_a	ΔE_π
I	Triphenylmethan	28	1,8
II	9-Phenylfluoren	19,6	1,98
III	7bH-Indeno[1.2.3-j,k]fluoren	13,9	2,12
IV	9dH-Cyclo-penta[c'.d']indeno- [1.2.2a.3.4-j.k.l.m]fluoren	10,4	2,23

Während eine Benzoanellierung des Fluorens in b- oder d- Position zu einer Aciditätssteigerung führt ¹⁷⁾, wurde für die gespannten Desbenzoderivate des Fluoradens (III) mit dem 2aH-Cyclopent[c.d]inden-Gerüst in folgender Reihe ebenfalls eine Zunahme der Acidität vorausgesagt ^{18,19,20)}. In dieser Reihe konnten die Verbindungen V und VI bislang ebenfalls noch nicht dargestellt werden.

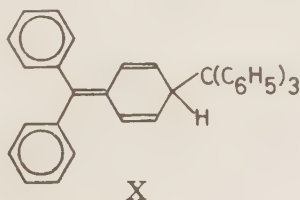


Die für Anionen bezüglich ihrer Stabilität angestellten theoretischen Überlegungen können auf die von ihnen abgeleiteten C-Radikale im Prinzip übertragen werden. Wie jedoch allgemein bekannt ist und sich für die Verbindungen in der

folgenden Reihe zeigt, spielen neben den mesomeren auch die sterischen Effekte eine ausschlaggebende Rolle für die Radikalstabilität.



Nach dem theoretischen Konzept von E.Hückel bzw. G.W.Whe-land ²¹⁾, sollte in der Reihe der dimeren Verbindungen VII - IX mit Hexaphenyläthanstruktur eine Zunahme der Dissoziationstendenz beobachtet werden, da die Dissoziationsenergie der C-C-Äthanbindung mit der wachsenden Resonanzstabilisierung der in zunehmenden Maße eingeebneten Triphenylmethylene abnehmen sollte. Das Triphenylmethyl ist als Radikal schon seit der Jahrhundertwende ²²⁾ bekannt. Erst in letzterer Zeit wurde durch eine Untersuchung von H.Lankamp, W.Th.Nauta und C.MacLean ²³⁾ gezeigt und dann durch eine ¹³C-NMR-Untersuchung des ¹³C-markierten Triphenylmethyl-Dimeren bestätigt ²⁴⁾, daß das Dimere in einer Cyclohexadienstruktur (X) vorliegt und somit nicht der Hexaphenyläthanreihe angehört.



Eine entsprechende Untersuchung am Dimeren des 9-Phenylfluorenyls bewies dagegen, daß dieses Dimere tatsächlich eine Hexaphenyläthan-Struktur besitzt ²⁵⁾, wie sie mit großer Wahrscheinlichkeit auch für das Difluoradenyl vorliegt. Diese Dimeren zeigen jedoch trotz des größeren Gewinns an π -Elektronenenergie keine Tendenz zur Dissoziation in Radikale. Dies zeigt eindrucksvoll, von welcher ausschlaggebenden Bedeutung in diesen Systemen die sterischen Verhältnisse sind: Mit zunehmender Einebnung der Arylreste nimmt die sterische Hinderung in der Reihe VII $\rightarrow$ IX stark ab. Wie stark sich durch Einführung von Alkylsubstituenten in die Nähe des "Radikalzentrums" ein B-strain-Effekt gegenüber dem Resonanzeffekt im Gleichgewicht VII und VIII bemerkbar macht, kommt z.B. darin zum Ausdruck, daß entgegen den damaligen theoretischen Voraussagen Tri-o-tolyl-methyl gegenüber Triphenylmethyl weniger assoziiert ist ^{26,27,28)} und analog das 9-[o-tert.-Butyl-phenyl]fluorenyl als freies Radikal stabil ist ²⁹⁾.

Durch den von G.Baum, R.Bernhard und H.Shechter ³⁰⁾ aufgezeigten Syntheseweg für Fluoraden (III), ist dieses gespannte System gut zugänglich geworden. Dem mechanistischen Ablauf des bei dieser Synthese entscheidenden Reaktionsschrittes, einer Indazolfragmentierung, wurde aber nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Die Synthese substituierter Spiro[fluoren-9,3'-indazole] und 3.3-Biphenylencyclopropene und die Untersuchung ihrer Photo- und Thermolyse in dieser Arbeit sind nicht nur im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus von Interesse, sondern sind auch im Zusammenhang mit der CH-Acidität der gebildeten Produkte und dem Dissoziationsverhalten der dimeren Verbindungen von Bedeutung.

2. Aufgabenstellung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Synthese substituierter Indeno[1.2.3-j,k]fluorene. Die Substituenten sollten derart gewählt werden, daß

- a) aus der Fragmentierung der substituierten Spirofluoren-indazole Rückschlüsse auf den mechanistischen Verlauf der Synthese nach Shechter gezogen werden können,
- b) Auswirkungen auf das Dissoziationsgleichgewicht zwischen den Indeno[1.2.3-j,k]fluorenylen und den Dimeren zu erwarten sind,
- c) mögliche Ausgangsverbindungen für die Synthese des dreifach überbrückten Triarylmethans IV erhalten werden.

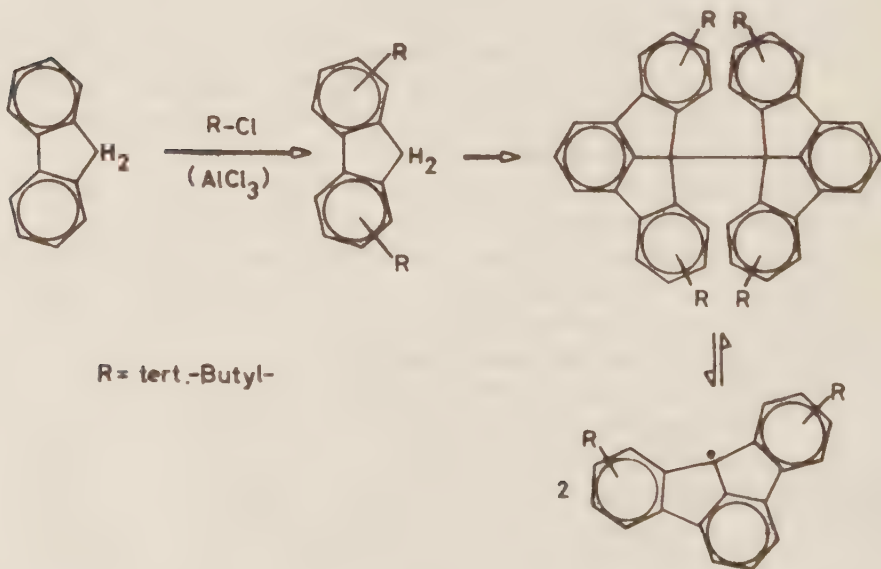
Im einzelnen sollte bearbeitet werden:

- 1) Zur Darstellung von Ausgangssubstanzen mit raumerfüllenden Substituenten die tert.-Butylierung des Fluorens.
- 2) Die Synthese von in 1- und 2-Stellung möglichst unterschiedlich substituierten 9-Diazofluorenen.
- 3) Die Darstellung entsprechend substituierter Spirofluorenindazole
 - a) durch Umsetzung von substituierten 9-Diazofluorenen mit Dehydrobenzol
 - b) durch Umsetzung von 9-Diazofluoren mit substituierten Dehydrobenzolen.
- 4) Die Umsetzung von 9-Diazofluorenen mit Alkinen.
- 5) Die Darstellung substituierter Indeno- und Cyclopentafluorene.
- 6) Die Reaktionen am gespannten Benzolring des Indenofluorens.
- 7) Die Darstellung von substituierten Difluoradenylen und Untersuchung ihrer Dissoziationstendenz.

3. Allgemeiner Teil

3.1 tert.-Butylierung von Fluoren

Die durch die Arbeiten von H. Lankamp, W.Th. Nauta und C. Maclean ²³⁾ ausgelöste Suche nach "echten" Hexaphenyl-äthan-Triarylmethyl-Dissoziationsgleichgewichten bewog uns, mit raumerfüllenden Arylresten substituierte Dimere des 7b-Indeno[1.2.3-jk]fluorenyls darzustellen, um die hier fehlende Dissoziation des Dimeren zu erzwingen. Als geeignete Ausgangsverbindung kam das mit tert.-Butylgruppen substituierte Fluoren infrage, weshalb nach einer geeigneten tert.-Butylierungs-Methode gesucht wurde.



In der Literatur berichteten Ng.Ph. Buu-Hoi und P. Cagniant ³¹⁾, daß sowohl bei Verwendung von überschüssigem tert.-Butylchlorid (als Lösungsmittel) als auch in Schwefelkohlenstoff mit äquivalenten Mengen tert.-Butylchlorid und Fluoren ausschließlich 2.7-Di-tert.-butylfluoren nach einer Friedel-Crafts-Reaktion entstehen sollte. Eine gaschromatographische Untersuchung des nach der Literaturvorschrift erhaltenen Rohprodukts ergab dagegen ^{32,33)}, daß ein komplexes Gemisch von nicht weniger als 9 Komponenten bei dieser Reaktion entsteht. Dieses von den Angaben der erwähnten Arbeit abweichende Resultat, gab Anlaß zu einer gesonderten Untersuchung der tert.-Butylierung von Fluoren: Die Komponenten des komplexen Reaktionsgemisches sollten isoliert und ihre Struktur bestimmt werden. Ferner sollte - im Hinblick auf die eingangs erwähnte Weiterverwendung der tert.-Butylfluorene - herausgefunden werden, in wie weit durch Veränderung der Reaktionsbedingungen ein selektiver Verlauf der Alkylierung erreicht werden kann.

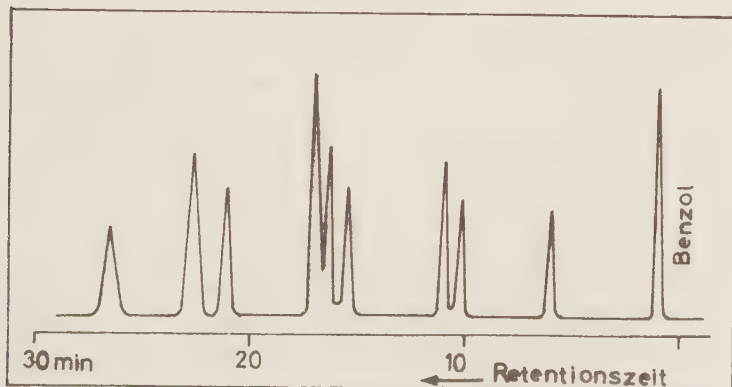


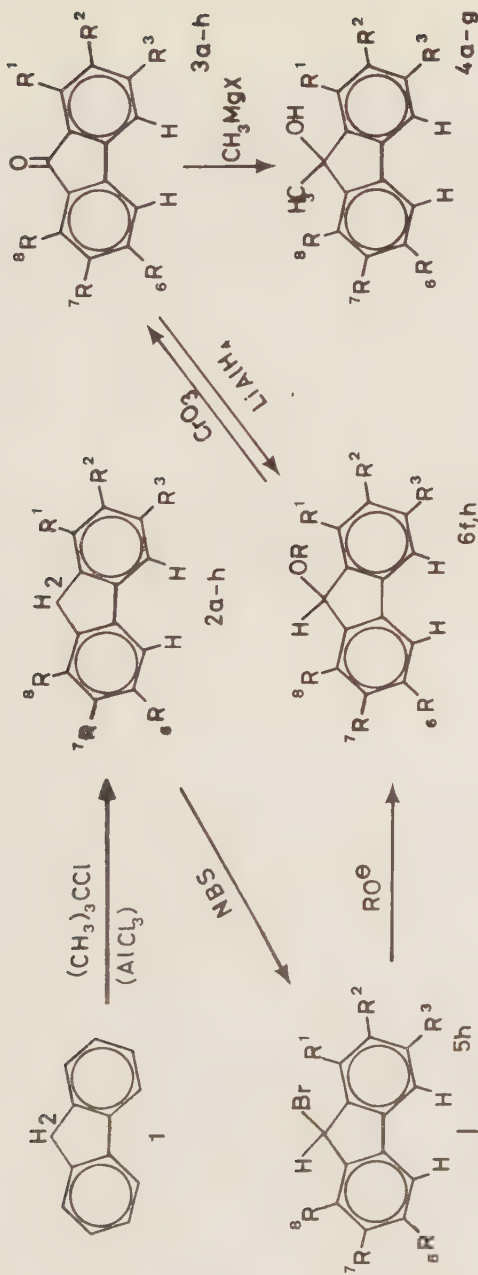
Abbildung 2: Typisches Gaschromatogramm des tert.-Butylfluorengemisches

3.1.1 Isolierung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Die Isolierung der einzelnen tert.-Butylfluorene gestaltete sich außerordentlich schwierig. Das tert.-Butylfluorengemisch wurde hierzu mit Chromsäure in ein Gemisch der Fluorenone überführt, das dann einer säulenchromatographischen Auftrennung unterworfen wurde. Anschließend wurden die Fluorenone nach Wolf-Kishner reduziert und den einzelnen Peaks im Gaschromatogramm zugeordnet. Neben den üblichen spektroskopischen Methoden wurde zur Struktursicherung ein besonderes Verfahren (s.u.3.1.2) angewendet, wobei die Fluorenone zu den Methylcarbinolen umgesetzt und mit Shift-Reagenzien NMR-spektroskopisch untersucht wurden.

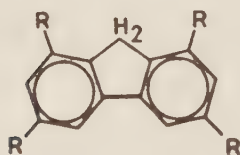
Bei der im Folgenden geschilderten Auftrennung ergab sich, daß das nach Ng.Ph.Buu-Hoi und P. Cagniant erhaltene Rohprodukt ein Gemisch aus Mono-, Di-, Tri- und Tetra-tert.-butylfluorenen (2a-h) darstellt. Einen Überblick über die im Rahmen der Auftrennung und Strukturaufklärung durchgeführten Reaktionen gibt das folgende Formelschema.

Nach zahlreichen Versuchen erwies sich folgendes Verfahren bei der Auftrennung des Gemisches als günstig: Die Reaktionszeit bei der Oxidation des Fluorengemisches wurde so lange ausgedehnt, bis im Dünnschichtchromatogramm im Kohlenwasserstoff-Vorlauf keine fluoreszierenden Anteile mehr zu erkennen waren. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte dann im System Kieselgel/Benzol sechs Flecke, von denen einer im UV-Licht nicht fluoreszierte. Für die säulenchromatographische Auftrennung diente Kieselgel als stationäre Phase, als mobile Phase wurde ein Gemisch Benzin-Benzol mit steigendem Anteil an Benzol verwendet. Da das Ausbeuteverhältnis der verschiedenen Fluorene stark vom Molverhältnis der Reaktanden abhing (s.3.1.3), konnte bei der präpara-

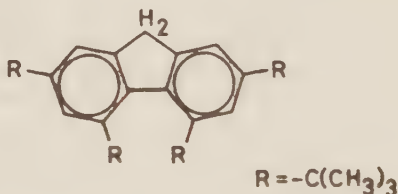


	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	R ⁷	R ⁸
a	H	tBu	H	H	H	H
b	H	H	tBu	H	H	H
c	H	tBu	H	H	tBu	H
d	H	tBu	H	tBu	H	H
e	H	H	tBu	tBu	H	H
f	tBu	H	tBu	tBu	H	H
g	tBu	H	tBu	H	tBu	H
h	tBu	H	tBu	tBu	H	tBu

tiven säulenchromatographischen Abtrennung bestimmter Fluorenonkomponenten jeweils von einem Gemisch ausgegangen werden, in dem bestimmte tert.-Butylfluorene bevorzugt enthalten waren. Der farblose Vorlauf (s.Blockschema auf S.18) enthielt eine Verbindung, die aus Äthanol-Pentan weiße Kristalle lieferte, sich aber offenbar auch nach sehr langer Reaktionsdauer nicht zu einem Keton oxidieren ließ. Die Elementaranalyse und die spektralen Eigenschaften (s.a.Tabelle 2) wiesen darauf hin, daß ein Tetra-tert.-butylfluoren mit symmetrischer Anordnung der tert.-Butylgruppen vorlag.



2h



2h'



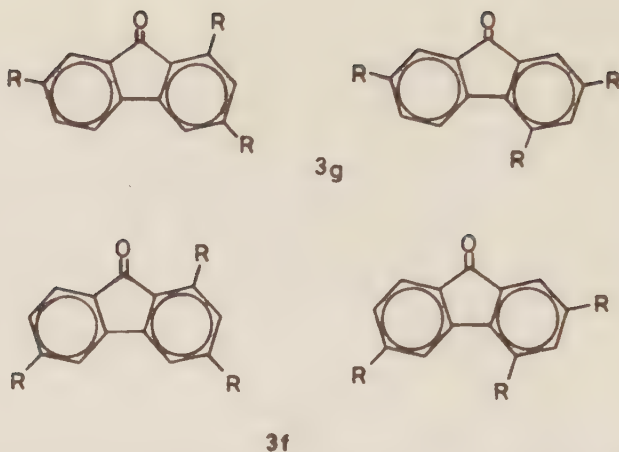
Aus den auf die farblose Kohlenwasserstoff-Fraktion folgenden gelben Fraktionen konnten durch mehrmaliges Umkristallisieren die Fluorenone 3f und 3g isoliert werden. Nach der Elementaranalyse und ihren spektralen Eigenschaften erwiesen sich diese Verbindungen als Tri-tert.-butylfluorenone. Die beinahe identischen Massenspektren zeigen Molpeaks bei $m/e = 348$, der Bruttoformel $C_{25}H_{32}O$ entsprechend. Beide Verbindungen besitzen im Alkylprotonenbereich der 1H -NMR-Spektren drei Signale, von denen zwei sehr eng beieinander liegen. Das Aromatenspektrum von 3f und 3g zeigt ein Triplett und drei weitere Dubletts. Folgende Strukturen sind mit diesen spektralen Daten für 3f und 3g vereinbar:

Tab. 1 Charakterisierung und analytische Daten der tert.-Butyl-fluorenone ²

-fluorenon	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	Mol.- Masse ^{a)}	NMR-Daten ^{b)}
2-tert.-Butyl- (3a)	98-99°C	C ₁₇ H ₁₆ O (236.3)	Ber. 86.41 6.82 Gef. 86.35 7.07	236	1.33 (9H, s), 7.0-7.6 (7H, m)
3-tert.-Butyl- (3b)	57-58°C	C ₁₇ H ₁₆ O (236.3)	Ber. 86.41 6.82 Gef. 86.13 7.06	236	1.37 (9H, s), 7.1-7.7 (7H, m)
2,7-Di-tert.-butyl- (3c)	109-110°C (Lit. 2) 107°C	C ₂₁ H ₂₄ O (292.4)	Ber. 86.26 8.27 Gef. 86.44 8.41	292	1.33 (18H, s), 7.1-7.6 (6H, m)
2,6-Di-tert.-butyl- (3d)	92-93°C	C ₂₁ H ₂₄ O (292.4)	Ber. 86.26 8.27 Gef. 86.04 8.49	292	1.37 (18H, s), 7.1-7.8 (6H, m)
3,6-Di-tert.-butyl- (3e)	203-204°C	C ₂₁ H ₂₄ O (292.4)	Ber. 86.26 8.27 Gef. 86.38 8.11	292	1.38 (18H, s), 7.1-7.8 (6H, m)
1,3,6-Tri-tert.-butyl- (3f)	111-112°C	C ₂₅ H ₃₂ O (348.5)	Ber. 86.15 9.25 Gef. 86.01 9.51	348	1.38, 1.39, 1.47 (je 9H, s), 7.1-7.7 (5H, m)
1,3,7-Tri-tert.-butyl- (3g)	119-120°C	C ₂₅ H ₃₂ O (348.5)	Ber. 86.15 9.25 Gef. 86.34 9.58	348	1.35, 1.38, 1.48 (je 9H, s), 7.1-7.7 (5H, m)
1,3,6,8-Tetra-tert.-butyl- (3h)	195-196°C	C ₂₉ H ₄₀ O (404.6)	Ber. 86.08 9.96 Gef. 85.89 10.24	404	1.38, 1.49 (je 18H, s), 7.31, 7.40 (je 2H, d)

a) Massenpektrometrisch bestimmt.

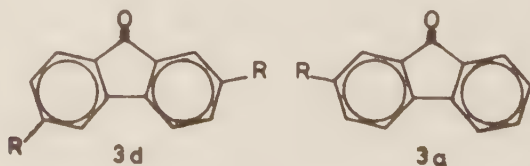
b) Chemische Verschiebungen in δ -Einheiten gegenüber TMS als innerem Standard. Lösungsmittel: CCl₄.



Eine eindeutige Zuordnung war aber nicht möglich (NMR-Daten s. Tabelle 1).

Die nächste Fraktion, die ~~nur~~ durch wiederholte Chromatographie frei von den nachfolgenden Komponenten erhalten werden konnte, enthielt das schon bekannte 2.7-Di-tert.-butylfluorenon.

Die Auftrennung der dem 2.7-Di-tert.-butylfluorenon folgenden Substanzen gestaltete sich besonders schwierig. Ihre R_F -Werte im Dünnschichtchromatogramm sind sehr ähnlich. Aus einem Vergleich des Dünnschichtchromatogramms mit dem Gaschromatogramm mußte geschlossen werden, daß in diesen Fraktionen nicht weniger als 5 Komponenten enthalten sind. Nach ihren R_F -Werten zu urteilen, sollte es sich hier um Di- und Mono-butylierungsprodukte handeln. Wiederholte Chromatographie mit kleinen Ansätzen und langen Säulen (Einzelheiten s. Exp. Teil) lieferte die Komponenten 3a, 3d und 3e:

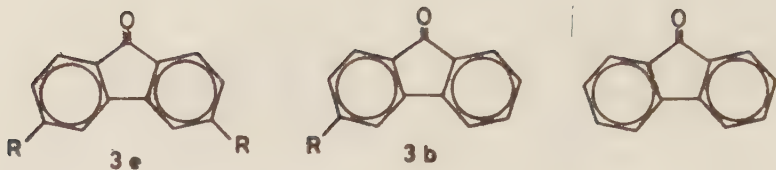


Tab. 2 Charakterisierung und analytische Daten der tert.-Butyl-fluorene 2

-fluoren	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	Mol.- Masse ^{a)}	NMR-Daten ^{b)}
2-tert.-Butyl--(2a)	126-127°C	C ₁₇ H ₁₈ (222.3)	Ber. 91.84 8.16 Gef. 91.76 8.54	222	1.26 (9H, s), 3.80 (2H, s), 7.0 7.8 (7H, m)
3-tert.-Butyl- (2b)	58-59°	C ₁₇ H ₁₈ (222.3)	Ber. 91.84 8.16 Gef. 91.96 8.05	222	1.38 (9H, s), 3.76 (2H, s), 7.0 7.8 (7H, m)
2.7-Di-tert.-butyl- (2c)	123-123.5° (Lit. 2): 122°	C ₂₁ H ₂₆ (278.4)	Ber. 90.59 9.41 Gef. 90.43 9.57	278	1.38 (18H, s), 3.79 (2H, s), 7.0-7.3 (5H, m)
2.6-Di-tert.-butyl- (2d)	92-93°	C ₂₁ H ₂₆ (278.4)	Ber. 90.59 9.41 Gef. 90.64 9.39	278	1.34 (9H, s), 1.36 (9H, s), 3.75 (2H, s), 7.0-7.8 (6H, m)
3.6-Di-tert.-butyl- (2e)	78-79°	C ₂₁ H ₂₆ (278.4)	Ber. 90.59 9.41 Gef. 90.49 9.41	278	1.41 (18H, s), 3.73 (2H, s), 7.20 (2H, dd), 7.34 (2H, d), 7.68 (2H, d)
1.3.6-Tri-tert.-butyl- (2f)	97-97.5°	C ₂₅ H ₃₄ (334.6)	Ber. 89.76 10.24 Gef. 89.65 10.35	334	1.4 (18H, s), 1.47 (9H, s), 3.95 (2H, s), 7.58/7.68 (je 2H, d)
1.3.7-Tri-tert.-butyl- (2g)	86-87°	C ₂₅ H ₃₄ (334.6)	Ber. 89.76 10.24 Gef. 89.45 10.55	334	1.37 (9H, s), 1.40 (9H, s), 1.48 (9H, s), 4.00 (2H, s), 7.1-7.7 (5H)
1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl- (2h)	212-213°	C ₂₉ H ₄₂ (390.7)	Ber. 89.16 10.84 Gef. 88.96 11.01	390	1.41 (18H, s), 1.50 (18H, s), 1.1 (2H, s), 7.27/7.56 (je 2H, d)

a) Massenspektrometrisch bestimmt.

b) Angegeben sind die chemischen Verschiebungen in δ bez. auf TMS als inneren Standard; Lösungsmittel: CCl₄.



Eine eindeutige Strukturaufklärung erfolgte auch hier über die Methylcarbinole.

Die Isolierung von 3b war auf diesem Wege nicht möglich, da selbst bei der Darstellung eines vorwiegend Mono-butylierungsproduktes (zur Erhöhung der Konzentration an 3b) immer nicht alkyliertes Fluoren zurückblieb, das nach der Oxidation die letzte Fraktion (in der 3e und 3b enthalten waren) überdeckte. Wurde von einem Höheralkylierungsprodukt ausgegangen, in dem praktisch kein Fluoren enthalten war, so konnte 3b wegen des offenbar ähnlichen R_F -Wertes von 3e ebenfalls nicht abgetrennt werden. Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie gelang es dann doch, diese Verbindung zu erhalten.

Die Ketone wurden mit Hydrazinhydrat im Bombenrohr nach Wolf-Kishner reduziert. Die Tri-tert.-butylfluorene, die sich bei der Reduktion nicht vollständig umsetzten, wurden durch erneute Säulenchromatographie rein erhalten (s. Tabelle 2). Durch Zugabe des jeweiligen Fluorens zum Gemisch und Vergleich der Gaschromatogramme vor und nach Zugabe konnten die einzelnen Peaks des Gaschromatogramms zugeordnet werden (s. Abb. 3). Dem Gaschromatogramm konnte entnommen werden, daß isomere tert.-Butylfluorene in Gruppen mit ähnlichen Retentionszeiten auftreten. Das Tetra-tert.-butylfluoren hat die größte Retentionszeit, gefolgt von den Tri- und den Di-tert.-butylfluorenen.

Das 2-tert.-Butylfluoren erscheint deutlich von den Di-Substitutionsprodukten abgesetzt, weshalb für den benachbarten Peak das weitere Monoprodukt 2b anzunehmen war. Da die Retentionszeiten der Di- bzw. der Mono-tert.-butylfluorene sich genügend voneinander unterscheiden, war die präparative gas-

chromatographische Trennung der Monoisomeren **2b** und **2a** von **2c**, **2d**, **2e** und Fluoren möglich (s. Blockschema S. 18). Das so erhaltene Gemisch wurde wie üblich oxidiert und chromatographiert. Im Dünnschichtchromatogramm zeigte das gesuchte **3b** tatsächlich den gleichen R_f -Wert wie **3e** und Fluoren, weshalb es von dem schneller laufenden **3a** gut abgetrennt werden konnte. Mit diesem Ergebnis war dann auch eine vollständige Zuordnung im Dünnschichtchromatogramm möglich.

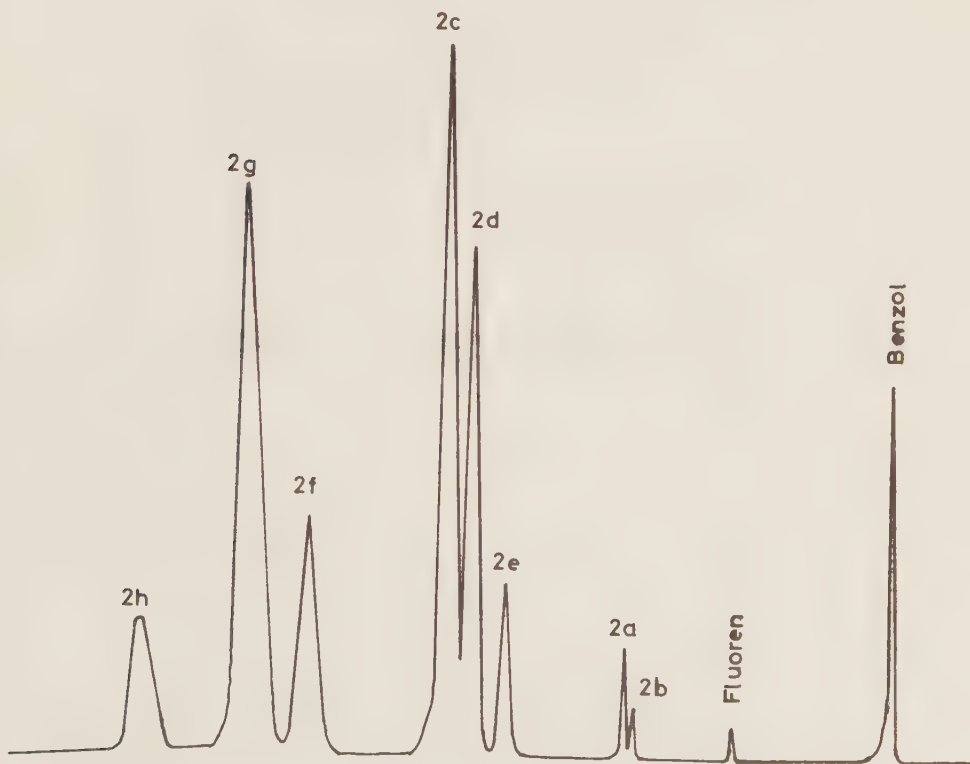
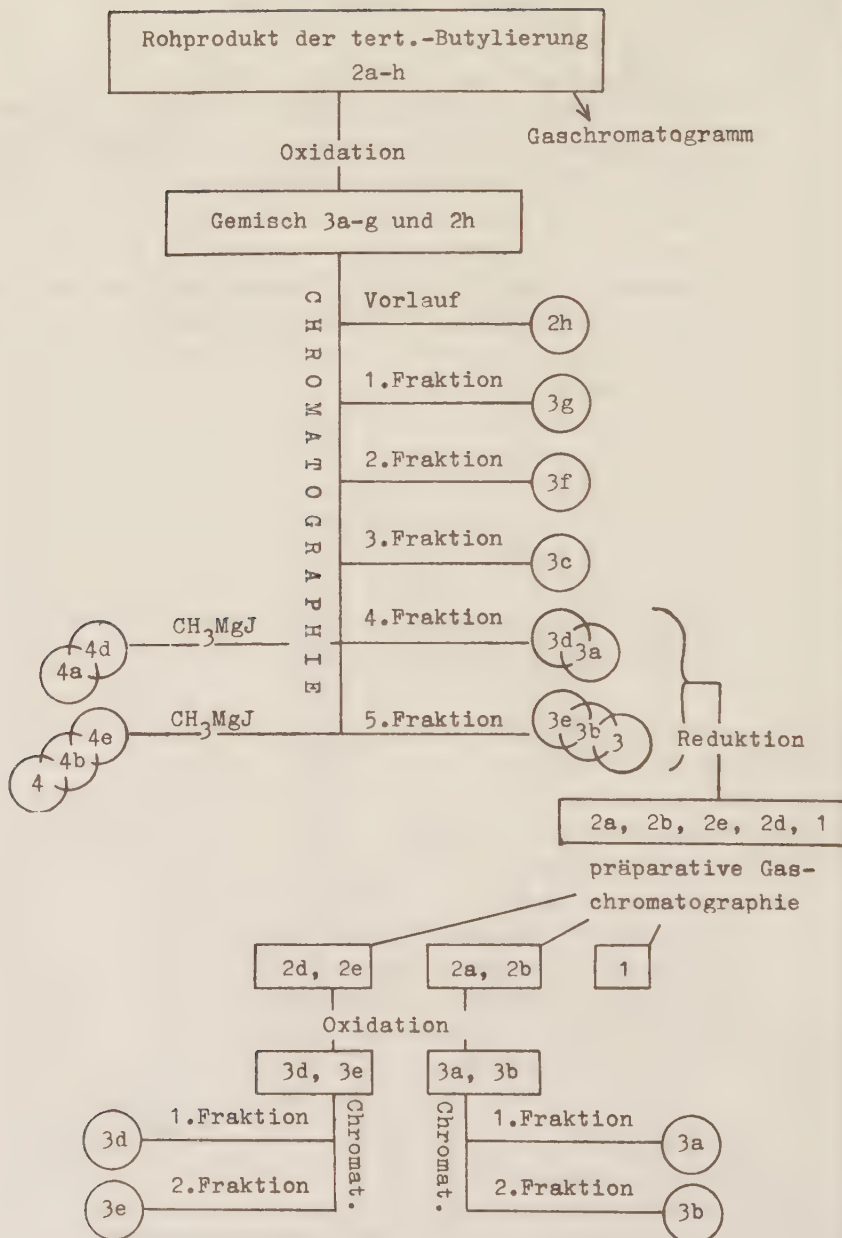


Abbildung 3: Zuordnung im Gaschromatogramm des tert.-Butylfluorengemisches.



Blockschema: wichtige Arbeitsgänge bei der Isolierung
der tert.-Butylierungsprodukte des Fluorens

3.1.2 Strukturzuordnung

3.1.2.1 Mit Hilfe von Verschiebungsreagenzien über die Verschiebungsparameter

Die Strukturaufklärung der tert.-Butylfluorene erfolgte durch Vermessung der aus den Fluorenonen 3a-g mit Methylmagnesiumjodid gewonnenen tert.-Butyl-9-methyl-fluorenole 4a-g mit dem NMR-Shift-Reagenz $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ($\text{Tris}[1.1.1.2.2.3.3.3\text{-heptafluor-7.7-dimethyl-4.6-octa-dionato}]\text{Eu(III)}$). Das Verschiebungsreagenz kann mit Lewis-Basen wie den hier vorliegenden Carbinolen lockere Komplexe eingehen und probeninterne Sekundärfelder an den Kernorten des Substrats erzeugen. Zum Vergleich der daraus resultierenden Verschiebungen wurden nicht die sonst allgemein verwendeten Shiftparameter ΔEu ³⁵⁾ (molare paramagnetische Verschiebung) oder andere Größen wie LIS-Parameter ³⁶⁾ (lanthanid-induced-shift-parameter) verwendet, sondern wir bedienen uns eines nach einem einfachen Verfahren ³⁷⁾ (hier als Relativverfahren bezeichnet) erhältlichen Parameters α , der gegenüber den üblichen Parametern von erheblichem Vorteil ist.

Unter der paramagnetisch induzierten Verschiebung $\Delta_{\text{IND}}^{\text{i}}$ (auch als isotrope Verschiebung $\Delta_{\text{iso}}^{\text{i}}$ bezeichnet ³⁸⁾) versteht man die Differenz zwischen der chemischen Verschiebung eines Kerns i in dem gebildeten Additionskomplex und dem nicht komplexgebundenen Substrat:
 $\Delta_{\text{IND}}^{\text{i}} = \delta_{\text{i}}(\text{VRS}) - \delta_{\text{i}}(\text{S})$. Sie setzt sich aus einem Kontakt- und einem Pseudo-Kontakt-Anteil ³⁹⁾ zusammen:

$$(1) \quad \Delta_{\text{IND}}^{\text{i}} = \Delta_{\text{Con}}^{\text{i}} + \Delta_{\text{Dip}}^{\text{i}}$$

Im Normalfall kann bei der Anwendung von Lanthanid-Verschiebungsreagenzien der Kontaktterm vernachlässigt

werden ^{40,41}). Die Δ_{IND}^i -Werte für ein komplexgebundenes Substratmolekül sind nicht direkt meßbar, da bei Messungen mit NMR-Verschiebungsreagenzien in Lösung der Substrat-Verschiebungsreagenz-Komplex (VR S) im Gleichgewicht mit freien Substratmolekülen vorliegt.



$$(3) \quad K = \frac{[VR S_q]}{[S]^q [VR]} = \frac{[VR S_q]}{(C_L - [VR S_q])(C_S - q[VR S_q])^q}$$

[S] = Substrat-, [VR] = Verschiebungsreagenzkonzentration

Infolge des raschen Austauschs zwischen freiem und komplexgebundenem Substrat werden für die Kerne i gemittelte Signale beobachtet, für deren Lage gilt:

$$(4) \quad \delta^i - \delta_o^i = \frac{q}{C_S} \Delta_{\text{IND}}^i [VR S_q]$$

δ_i, δ_o = chemische Verschiebung der Kerne i nach bzw. vor Zusatz von VR

Durch Kombination der Gleichungen (3) und (4) ergeben sich je nach Komplexstöchiometrie komplizierte mathematische Zusammenhänge zwischen der chemischen Verschiebung und Δ_{IND}^i , K, C_S und C_L , weshalb man sich für einen Vergleich der chemischen Verschiebungen verschiedener Kerne i des Substrats auf eine graphische Bestimmung molarer Δ_{IND}^i -Werte beschränkte.

Bei der Ermittlung der " molaren isotropen Verschiebung " (auch als Δ_{Eu} -Wert bezeichnet) eines 1:1-Addukts wird die chemische Verschiebung als Funktion des Verhältnisses

$\frac{[VR]}{[S]} = m$ aufgetragen und der lineare Abschnitt der Kurve

(s.Abb. 4) auf ein 1:1-Verhältnis bzw. auf die Ordinate extrapoliert, wobei der molare Δ_{IND}^i -Wert sich als Differenz von $\delta_{\text{VR S}} - \delta_o$ ergibt.

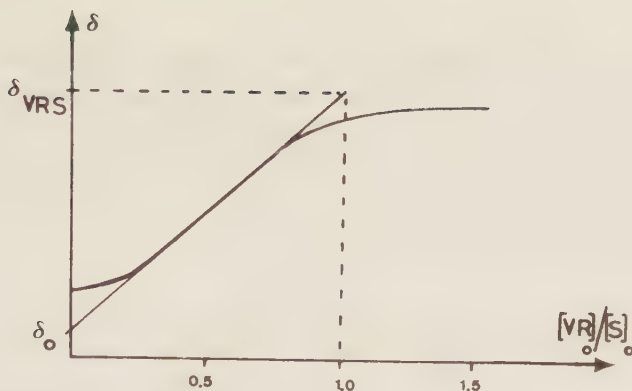


Abbildung 4 : Abhängigkeit der beobachteten Verschiebung δ vom Verhältnis der Ausgangskonzentration des Verschiebungsreagenzes $[VR]_0$ und des Substrats $[S]_0$. δ_0 = Verschiebung des freien Substrats, δ_{VRS} = Verschiebung des 1:1-Addukts.

Offenbar ist dies aber nur mit einer ausreichend großen Addukt-Bildungskonstanten ⁴²⁾ und unter der Bedingung $[VR]_0 \ll [S]_0$ zulässig, da die Steigung des linearen Kurvenabschnitts deutlich mit der absoluten Substratkonzentration variiert ⁴³⁾. Die Zuverlässigkeit der auf diese Weise erhaltenen Shift-Parameter ist darüber hinaus weiterhin durch Abweichungen des Kurvenverlaufs beeinträchtigt, die durch Selbstassoziation ⁴⁴⁾ oder durch Verunreinigungen (wie Wasser) der Shift-Reagenzien verursacht und u.a. bei kleinen Verhältnissen $[VR] / [S]$ beobachtet werden ⁴⁵⁾. Insgesamt gesehen ergaben sich durch dieses Verfahren sehr unzuverlässige Werte.

Im Gegensatz dazu ist der nach dem Relativverfahren ermittelte Verschiebungsparameter α von den genannten Voraussetzungen und Beeinträchtigungen unabhängig und ist eine sehr gut reproduzierbare Größe. Für dieses Verfahren werden die ¹H-NMR-Spektren der zu untersuchenden Probe, hier die tert.-Butylfluorene, in Gegenwart unterschiedlicher, aber beliebiger, Mengen Eu(fod)_3 aufgenommen und

die chemische Verschiebung der aufgefächerten Protonensignale gegen die chemische Verschiebung der 9-Methylprotonen aufgetragen.

Für das Assoziationsgleichgewicht (2) wird die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Komplexkonzentration mit folgender Gleichung beschrieben ⁴²⁾

(s. Abschn. 3.1.2.2)

$$(5) \quad \delta = q \frac{[VR S_q]}{C_S} \delta_{\infty} + \frac{C_S + q[VR S_q]}{C_S} \delta_o \quad \text{bzw.}$$

$$(6) \quad \delta = q \frac{[VR S_q]}{C_S} (\delta_{\infty} - \delta_o) + \delta_o$$

(C_S = Gesamtkonzentration an Substrat; δ_{∞} , δ_o = chemische Verschiebung des Signals im reinen Komplex bzw. in nicht komplexierter Form).

Entsprechend gilt für die chemische Verschiebung eines Referenzsignals der gleichen Verbindung folgende Beziehung

$$(7) \quad \delta' = q \frac{[VR S_q]}{C_S} (\delta_{\infty}' - \delta_o') + \delta_o'$$

Die Division der beiden Gleichungen (6,7) ergibt dann eine lineare Beziehung, in der eine Konzentrationsabhängigkeit der beobachteten chemischen Verschiebung nicht mehr auftritt und sich der Verschiebungsparameter α aus der Steigung der Geradengleichung (8) ergibt:

$$(8) \quad \delta - \delta_o = \frac{\delta_{\infty} - \delta_o}{\delta_{\infty}' - \delta_o'} (\delta' - \delta_o')$$

$$(9) \quad \delta = \alpha \delta' + \beta$$

Bei reiner Pseudokontaktwechselwirkung, d.h. einer durch den Raum wirkenden magnetisch-dipolaren Wechselwirkung, ist bei einem axialsymmetrischen Zusatzfeld des Verschiebungsreagenzes am Kern i die chemische Verschiebung gegeben durch ⁴⁶⁾

$$(10) \quad \delta - \delta_0 = D \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3}$$

(δ = chemische Verschiebung im 1:1-Komplex,
D = Anisotropiefaktor).

Ein Vergleich mit (9) zeigt, daß - wenn die Winkelabhängigkeit vernachlässigt wird - α praktisch umgekehrt proportional der dritten Potenz des Verhältnisses der Abstände (r_i/r_i')⁻³ der betrachteten Kerne vom Europium-Atom ist. Die α -Werte lassen somit Rückschlüsse auf den relativen Abstand bestimmter Protonensorten vom komplexbildenden Zentrum zu.

Die Strukturaufklärung der tert.-Butylfluorene 2a-g gestaltete sich mit Hilfe der Verschiebungsparameter α (s. Tabelle 3 und 4) eindeutig.

Aus der graphischen Darstellung $\delta = f(\delta_{CH_3})$ des 9-Methylfluorenols ergeben sich für die als Doppeldublett erscheinenden Resonanzsignale (dd/o, m/2) zwei Geraden mit α -Werten von 0,59 und 0,21. Entsprechend einem Abstandsverhältnis von 1,41:1 (s. Gleichung (10)), das diese Protonen zum Komplexzentrum einnehmen, kann die Gerade mit der größeren Steigung nur den Protonen in 1.8-Stellung und die mit der kleineren Steigung den Protonen in 4.5-Stellung zugeordnet werden. Eine Zuordnung der zu den Multipletts (m/o, m/2) gehörenden Geraden (mit $\alpha = 0,13$ und 0,1) kann zunächst nicht getroffen werden, gelingt aber mit Hilfe der Werte für das Carbinol 4c des bekannten 2.7-Di-tert.-butylfluorens. Für diese Verbindung können zunächst wieder zwei Geraden jeweils eines Dubletts (d/m/2, $\alpha = 0,63$ und d/o/2, $\alpha = 0,22$) gezeichnet werden,

Tab. 3. Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung der 9-Methyl-tert.-butyl-fluorene 4a - g in Gegenwart von Eu(FOD)₃ als Verschiebungsreagenz; Lösungsmittel: CCl₄

Verbindung	Verschiebungsparameter α				(Multiplizität/ Kopplungskonstanten ^{b)} / rel. Intensität)			
	H-1 H-8	H-2 H-7	H-3 H-6	H-4 H-5	tBu-1 tBu-8	tBu-2 tBu-7	tBu-3 tBu-6	
9-Nethyl- fluoreno1-(9)	0.59 (dd/o,m/2)	0.10 (m/o,m/2)	0.13 (m/o,m/2)	0.21 (dd/o,m/2)	-	-	-	
4a	0.64 (d/m/1)	-	0.17 (dd/o,m/1)	0.22 (d/o/1)	-	0.021 (s/9)	-	
4b	0.57 (dd/o,m/1)	0.05 (m/o,m/1)	0.13 (dd/o,m/1)	0.22 (dd/o,m/1)	-	-	-	
4c	0.56 (d/o/1)	0.11 (dd/o,m/1)	-	0.22 (d/m/1)	-	-	0.022 (s/9)	
4d	0.57 (dd/o,m/1)	0.11 (m/o,m/1)	0.14 (m/o,m/1)	0.22 (dd/o,m/1)	-	-	-	
4e	0.63 (d/m/2)	-	0.15 (dd/o,m/2)	0.22 (d/o/2)	-	-0.023 (s/9)	-	
4f	0.65 (d/m/1)	-	0.17 (dd/o,m/1)	0.22 (d/o/1)	-	0.023 (s/9)	-	
4g	0.58 (d/o/1)	0.08 (dd/o,m/1)	-	0.22 (d/m/1)	-	-	0.049 (s/9)	
4h	0.54 (d/o/2)	0.12 (dd/o,m/2)	-	0.22 (dd/o,m/2)	-	-	0.062 (s/1)	
4i	-	0.23 (d/m/1)	-	0.26 (d/m/2)	0.38 (s/9)	-	0.11 (s/9)	
4j	0.81 (d/o/1)	0.05 (dd/o,m/1)	-	-	-	-	0.039 (s/9)	
4k	-	0.28 (d/o/1)	-	0.28 (d/m/1)	0.51 (s/9)	-	0.13 (s/9)	
4l	1.25 (d/m/1)	-	0.20 (dd/o,m/1)	0.28 (d/o/1)	-	-0.06 (s/9)	-	

b) Abkürzungen: o bzw. m bedeutet typische Werte für die ortho- bzw. meta-Kopplung von Protonen an Aromaten (o = 6-8, m = 1-3 Hz).

die der Größe der α -Werte nach den Protonen in 1.8- bzw. 4.5-Stellung angehören. Da in 4c die 2.7-Positionen durch tert.-Butylgruppen besetzt sind und für die 3.6-ständigen Protonen eine Gerade mit $\alpha = 0,13$ (dd/o,m/2) ermittelt wird, können die zu den Multipletts gehörenden α -Werte des 9-Methyl-fluorenols durch einen Vergleich mit diesem Wert richtig in die Tabelle 3 eingeordnet werden.

Da jeder Protonensorte jetzt im Fluorenol entsprechend der Lagebeziehung zum Komplexbildungszentrum ein bestimmter α -Wert zugeordnet ist, kann eine Strukturaufklärung von 4a,4b,4d und 4e unter Berücksichtigung des Aufspaltungsmusters ebenfalls über einen Vergleich der α -Werte erfolgen.

So ergeben sich für die Protonen in 1- bzw. 8-Stellung Geraden mit übereinstimmend großen Steigungen, d.h. für die Protonen mit einer meta-Kopplung ein $\alpha = 0,65$ (4a, 4c und 4d) und den ortho-koppelnden Protonen ein $\alpha = 0,56$ (4a,4b und 4d). Für die 4.5-Protonen kann übereinstimmend ein $\alpha = 0,22$ ermittelt werden.

In 4e zeigt das Doppeldublett (dd/o,m/2) von 2 Protonen eine Steigung von 0,12, entsprechend der Steigung 0,11 von nur einem Proton in 4b und kann somit der 2.7-Stellung zugeordnet werden. In 4a und 4d weisen die Protonen in 2-Stellung eine Steigung von 0,05, bzw. 0,08 auf, während für die Protonen in 3.6-Position ein $\alpha = 0,13$ bzw. 0,17 gefunden wird. Die regelmäßig auftretenden Abweichungen der α -Werte von den " Normalwerten " des unsubstituierten 9-Methyl-fluorenols können auf eine geringfügige Änderung der Geometrie der gebildeten Komplexe durch die tert.-Butylgruppen zurückgeführt werden, bedürfen aber noch einer genaueren Analyse, bei der der winkelabhängige Teil in Gleichung (10) mit berücksichtigt wird (für einen Bereich von $50^\circ < \delta < 60^\circ$ kann es zu starken Abweichungen der α -Werte kommen, da bei $\delta = 54,7^\circ \lg(\cos^2 \delta - 1) \rightarrow \infty$ geht).

Tab. 4. Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung der 9-Acetoxy-tert.-butyl-fluorene $\underline{6f}$, $\underline{6h}$ und des 9-Acetoxyfluorens in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{FOU})_3$ als Verschiebungsreagenz; Lösungsmittel: CCl_4

Verbindung	Verschiebungsparameter (Multiplizität/ Kopplungskonstanten ^{b)} / rel. Intensität					
	H-1 H-8	H-2 H-7	H-3 H-6	H-4 H-5	H-9 tBu-1 tBu-8 tBu-3 tBu-6	
9-Acetoxy-flu- oren	0.55 (dd/o,m/2)	0.085 (m/o,m/2)	0.065 (m/o,m/2)	0.13 (dd/o,m/2)	1.31 (s)	-
$\underline{6f}$	- 0.71 (d/o/1)	0.12 (d/m/1) -0.07 (dd/o,m/1)	-	0.11 (d/m/1) 0.11 (d/m/1)	1.13 (s)	0.07 (s/9) 0.05 (s/9)
$\underline{6h}$	-	0.27 (d/m/2)	-	0.34 (d/m/2)	1.51 (s)	0.05 (s/9)

b) Abkürzungen: o bzw. m bedeutet typische Werte für die ortho- bzw. meta-Kopplung von Protonen an Aromaten (o = 6-8, m = 1-3 Hz).

Als Beispiele für die Ermittlung der α -Werte sind die graphischen Darstellungen $\delta_i = f(\delta_{\text{CH}_3})$ von 4d und 4e in den Abbildungen 5 und 6 wiedergegeben.

Bei den Tri-tert.-butylfluorenolen 4f und 4g erhält man für jeweils ein ortho- bzw. meta-koppelndes Aromatenproton ein α von 0,81 bzw. 1,25. Zusammen mit den großen Werten für jeweils eine tert.-Butylgruppe kann nur auf das Vorliegen eines 1.3.6-Tri-tert.-butyl- für 4f und eines 1.3.7-Tri-tert.-butyl-9-methyl-fluorenols für 4g und nicht auf das Vorliegen der Isomeren 2.4.6- bzw. 2.4.7-Tri-tert.-butylfluorenole geschlossen werden. Die stärkeren Abweichungen dieser α -Werte von denen der Mono- und Di-tert.-butylfluorenole können hier auf eine beträchtliche sterische Hinderung der Komplexbildung und der dadurch veränderten Geometrie des Komplexes zurückgeführt werden.

Die Struktur des Tetra-tert.-butylfluorens 2h mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ konnte nicht über das 9-Methyl-carbinol aufgeklärt werden, da durch eine Chromsäureoxidation das Keton 3h aus 2h nicht erhalten werden konnte. Die Shiftuntersuchung wurde mit der aus der Bromverbindung 5h gewonnenen Acetoxyverbindung 6h unternommen. Zum Vergleich wurden die Acetoxyverbindungen vom unsubstituierten Fluoren und von 1f herangezogen (s. Abb. 8). 6f ($\text{R}=\text{COCH}_3$) wurde dabei durch Veresterung des durch Reduktion von 3f erhaltenen Carbinols 6f ($\text{R}=\text{H}$) gewonnen. Man findet nun kaum übereinstimmende α -Werte (s. Tabelle 4) dieser Verbindungen, was hier ebenfalls nur mit einer jeweils veränderten Geometrie der Komplexe erklärt werden kann.

Für die Protonen in 1.8-Stellung des Fluorenylacetats bzw. das Proton in 8-Stellung der 6f-Verbindung ergeben sich entsprechend der Nähe zum Verschiebungsreagenz mit 0,55 bzw. 0,71 große α -Werte, während bei 6h für die Aromatenprotonen kein Wert $> 0,5$ auftritt. Dagegen haben zwei tert.-Butylgruppen von 6h einen stark vergrößerten Wert

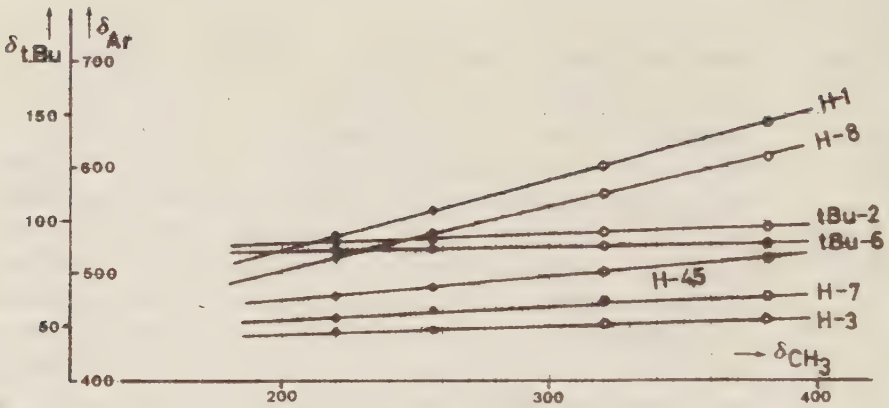


Abb. 5 : $\delta = f(\delta_{CH_3})$ von 4d (Ordinate stark gestaucht)

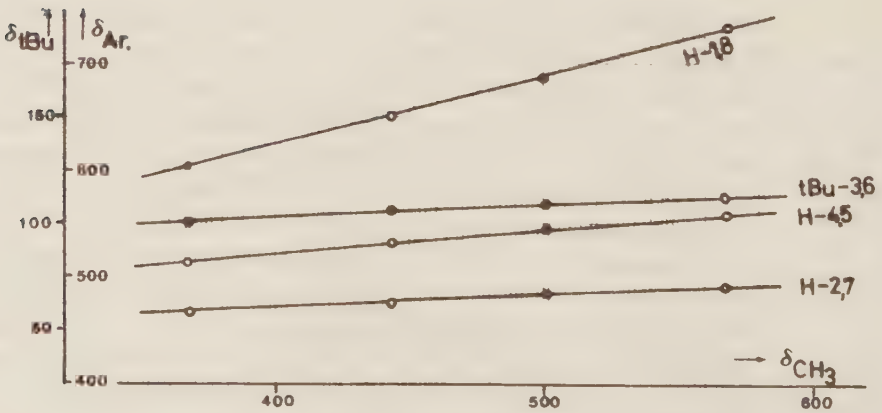


Abb. 6 : $\delta = f(\delta_{CH_3})$ von 4e (Ordinate stark gestaucht)

für α . Aus diesen Abstufungen muß gefolgert werden, daß die tert.-Butylgruppen in 6h sich nicht in 2.4.5.7-, sondern in 1.3.6.8-Stellung befinden.

Was die weiter oben vermuteten Veränderungen der Geometrie der Komplexe betrifft, so ist anzunehmen, daß sich das selbst stark raumbeanspruchende Verschiebungsreagenz durch den sterischen Effekt der tert.-Butylgruppen nur von ganz bestimmter Seite her nähern kann. Indirekt ist eine Veränderung der Geometrie der Komplexe aber auch schon dadurch wahrscheinlich, daß durch die raumerfüllenden tert.-Butylgruppen bestimmte Orientierungen der Acetoxy-Funktion zum restlichen Molekül in 6h und 6f begünstigt werden. Für die Lage des Europium-Zentrums können demnach folgende qualitative Ortsveränderungen angenommen werden.

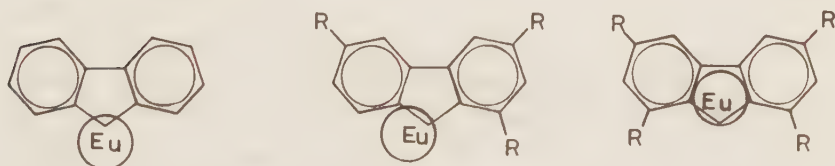


Abbildung 7 : Veränderte Lage des Europiumkomplexbildungszentrums (Eu), projiziert auf die Ebene des Fluorensystems (stark schematisiert)

Eine weitere strukturelle Absicherung der Verbindung 2h ergab sich durch eine Reihe chemischer Befunde. Zunächst wurde die durch Verseifung von 6h gewonnene Hydroxyverbindung 6h ($R=H$) ebenfalls mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ untersucht. Es traten dabei praktisch keine Verschiebungen der Signale ein, was nur mit der Struktur eines 1.3.6.8-Tetra-tert.-butylfluorenols im Einklang steht: tert.-Butylgruppen in 2.4.5.7-Stellung

müßten eine Komplexbildung zulassen. Aus 6h (R=H) konnte dann mit Chromsäure - allerdings mit schlechter Ausbeute - das 1.3.6.8-Tetra-tert.-butylfluoren 3h gewonnen werden, das aber mit Methylmagnesiumjodid und Hydrazin nicht zum Methylcarbinol bzw. Hydrazon reagierte. Dagegen ließ sich das Bromid 5h mit Quecksilber in Benzol in ein stabiles Radikal überführen (s.u.3.1.5).

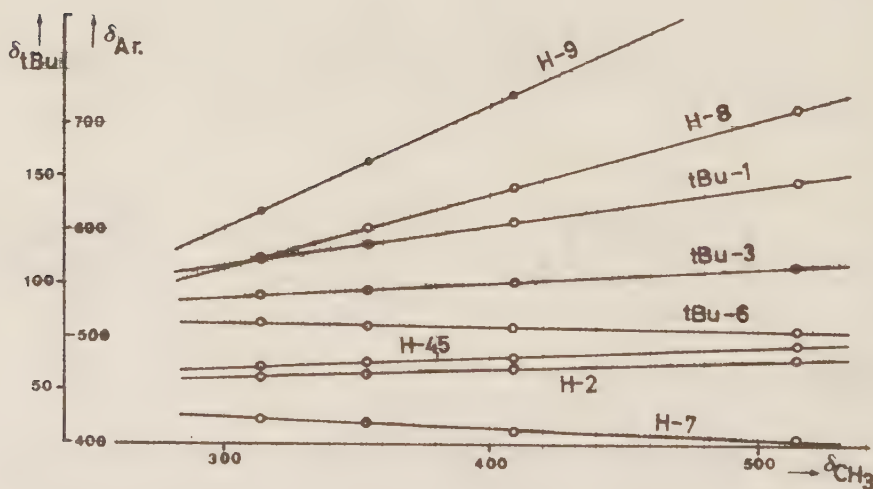
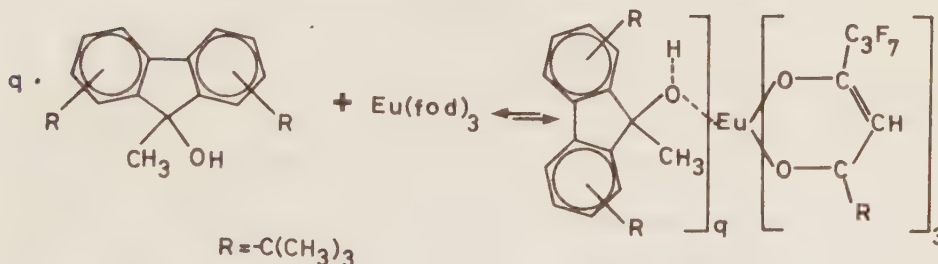


Abb. 8 : $\delta = f(\delta_{CH_3})$ von 6f (Ordinate stark gestaucht).

3.1.2.2 Mit Hilfe von Verschiebungsreagenzien über die Komplexbildungskonstanten

Eine weitere Möglichkeit, die Struktur der tert.-Butylfluorene abzusichern, bot die Untersuchung der Komplexbildungsgleichgewichte der entsprechenden Fluorenole mit Verschiebungsreagenzien.



Unter Annahme gleichbleibender Basizität der OH-Gruppe sollte die Stärke der gebildeten Komplexe empfindlich von den tert.-Butylgruppen, die das Komplexbildungszentrum abschirmen, abhängig sein, da sie die Annäherung des selbst Raum beanspruchenden Verschiebungsreagenzes an das Substrat behindern. Die Komplexbildungskonstanten (K) sollten demnach mit zunehmender Abschirmung abnehmen. In dieser Weise sind Verschiebungsreagenzien bisher zur Klärung von Strukturfragen noch nicht herangezogen worden.

Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten wendeten wir ein von uns entwickeltes Verfahren an ⁴²⁾. Die Ergebnisse sollten durch Messung der Komplexbildungskonstanten nach einem anderen bekannten Verfahren überprüft werden.

Herleitung der verwendeten Gleichungen

Unter Voraussetzung der Bildung eines Anlagerungskomplexes der tert.-Butylfluorenole (S) mit dem Verschiebungsreagenz (VR) entsprechend der Gleichung (2) (s. Abschn. 3.1.2.1)

läßt sich mit Hilfe folgender Gleichungen (11,12) eine zur Komplexkonzentration $[VR S_q]$ proportionale Größe (13) ableiten, die NMR-spektroskopisch bestimmbar ist. Wie schon erwähnt, läßt sich direkt $[VR S_q]$ NMR-spektroskopisch nicht ermitteln, da infolge der ablaufenden Austauschprozesse nur gemittelte Signale beobachtet werden, und es gilt für die chemische Verschiebung ⁴²⁾:

$$(11) \quad \delta = \frac{q[VR S_q] \delta_{\infty}}{[S] + q[VR S_q]} + \frac{[S] \delta_o}{[S] + q[VR S_q]}$$

Es bedeuten hierin: $[VR S_q]$, $[S]$ = Gleichgewichtskonzentrationen an Komplex bzw. Substrat, δ_{∞} , δ_o = chemische Verschiebung des Signals im reinen Komplex bzw. in nicht komplexierter Form. Wird die aus der Einwaage an VR bekannte Gesamtkonzentration an Substrat als C_S bezeichnet und berücksichtigt, daß $[S] + q[VR S_q] = C_S$ (12) ist, so erhält man

$$(13) \quad \delta = \frac{q[VR S_q]}{C_S} \delta_{\infty} + \frac{C_S - q[VR S_q]}{C_S} \delta_o$$

Diese Gleichung läßt sich umformen in:

$$(14) \quad C_S(\delta - \delta_o) = [VR S_q] q \cdot (\delta_{\infty} - \delta_o)$$

$C_S(\delta - \delta_o)$ stellt ein Maß für die Komplexkonzentration im Gleichgewicht dar. Da für Alkohole gezeigt wurde, daß schwache 1:1-Komplexe gebildet werden ⁴¹⁾, wird hier das gleiche stöchiometrische Verhältnis angenommen. Mit (12), (14) und $m = [VR]/[S]$ sollten dann folgende Beziehungen gelten:

$$(15) \quad K = \frac{(\delta - \delta_o)/(\delta_{\infty} - \delta_o)}{C_S[m - (\delta - \delta_o)/(\delta_{\infty} - \delta_o)] [1 - (\delta - \delta_o)/(\delta_{\infty} - \delta_o)]}$$

$$(16) \quad \delta - \delta_0 = \frac{\delta_\infty - \delta_0}{2} \left[1 + m + \frac{1}{KC_S} \pm \sqrt{\left(1 + \frac{1}{KC_S}\right)^2 + m\left(m + \frac{2}{KC_S} - 2\right)} \right]$$

Demnach wird die Abhängigkeit $\delta = f(m)$ gemessen und nach (15) die Stabilitätskonstante K ermittelt. Mit der Beziehung (16) kann der Kurvenverlauf $\delta = f(m)$ berechnet werden.

Unter der Voraussetzung, daß $C_S \gg C_{VR}$ und sich ein 1:1-Komplex bildet, läßt sich aus Gleichung (15) bei Vernachlässigung von $(\delta - \delta_0)/(\delta_\infty - \delta_0)$ gegen 1 folgende Beziehung ableiten:

$$(17) \quad C_S = C_{VR} (\delta_\infty - \delta_0)/(\delta - \delta_0) - \frac{1}{K}$$

Die Bestimmung von K ist dann auch graphisch möglich und ergibt sich aus dem Achsenabschnitt der Geradengleichung (17). Ähnliche Ausdrücke wie (17) wurden von mehreren Autoren unabhängig voneinander hergeleitet³⁶⁾ und wurden zur Bestimmung von LIS-Parametern herangezogen, durch die der K - und ΔE_u -Wert angegeben wurden (s. Abschn. 3.1.2). Die nach den Gleichungen (15) und (16) ermittelten Daten sollten im Rahmen der vorliegenden Untersuchung durch Messung nach einer anderen Methode überprüft werden. Hierzu wurde eine einfache Methode nach J. Bouquant und J. Chucho⁴⁷⁾ verwendet. Diese Autoren fanden einen zu (16) entsprechenden Ausdruck für die Bildung eines 1:1-Komplexes.

$$(18) \quad \delta_i = \left[\frac{1 + K(C_{VR}^0 - C_S^0) - \sqrt{1 + 2K(C_{VR}^0 + C_S^0) + K^2(C_{VR}^0 - C_S^0)^2}}{2KC_S^0} \right] \Delta VRS$$

mit $\delta_i = \delta - \delta_0$

und C_S^0 , C_{VR}^0 = Ausgangskonzentration des Substrats und des Verschiebungsreagenzes, ΔVRS = chemische Verschiebung des Komplexes. In dem besonderen Fall $C_S^0 = C_{VR}^0$ wurde (18) in folgender einfachen Form formuliert:

$$(19) \quad \delta_i = \sqrt{\frac{\Delta \text{VR S}}{K}} \cdot \sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^0}} + \Delta \text{VR S}$$

Die graphische Auftragung der Funktion $\delta_i = f\left(\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^0}}\right)$

liefert eine lineare Beziehung mit dem Achsenabschnitt

$$\Delta \text{VR S} \text{ und dem Anstieg } -\sqrt{\frac{\Delta \text{VR S}}{K}}.$$

Messung der Stabilitätskonstanten

Um den sterischen Einfluß der tert.-Butylgruppen - in Abhängigkeit von der Stellung im Fluorensystem - auf das Komplexbildungsgleichgewicht zu bestimmen, wurde

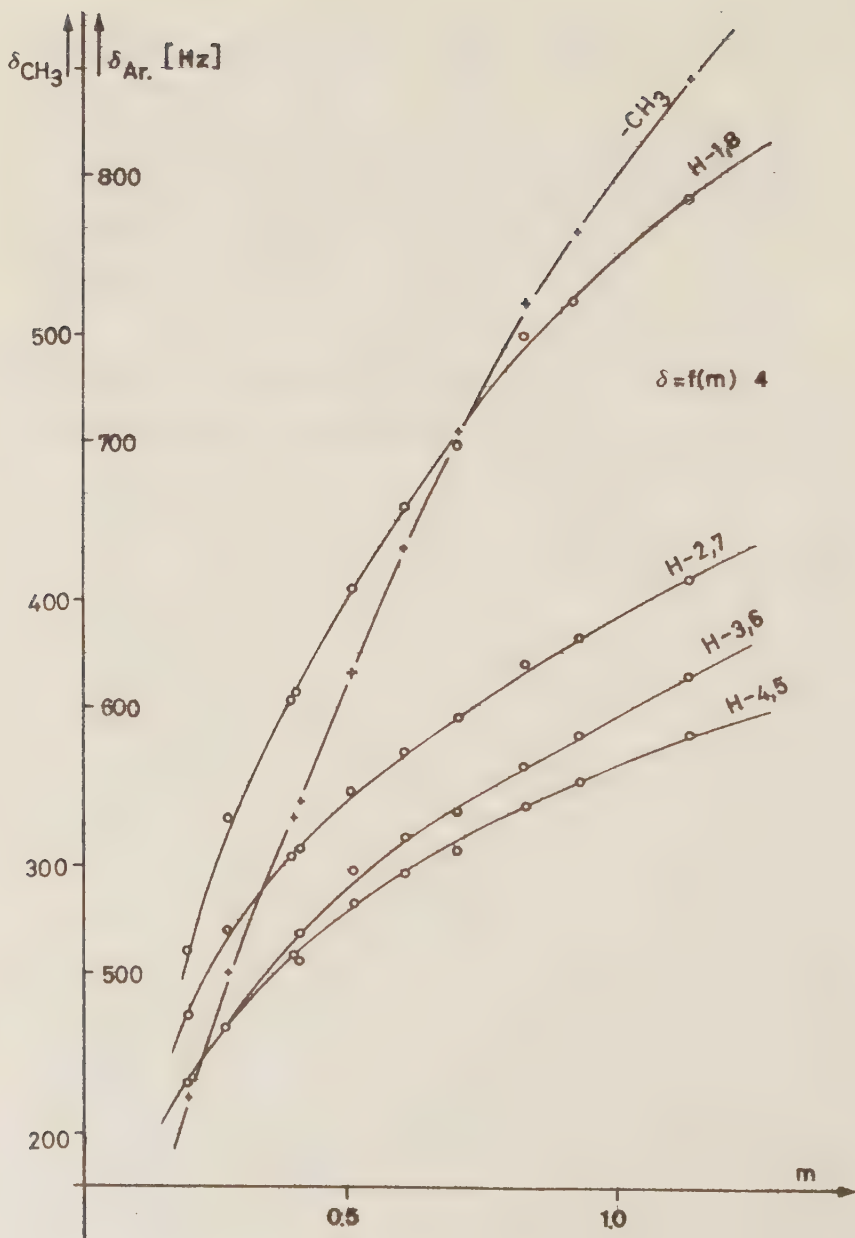
a) $\delta = f(m)$ und b) $\delta_i = f\left(\sqrt{\delta / C_S^0}\right)$ für die Verbindungen 4g, 4c und 9-Methyl-fluorenol-(9) mit dem Verschiebungsreagenz $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in CCl_4 gemessen.

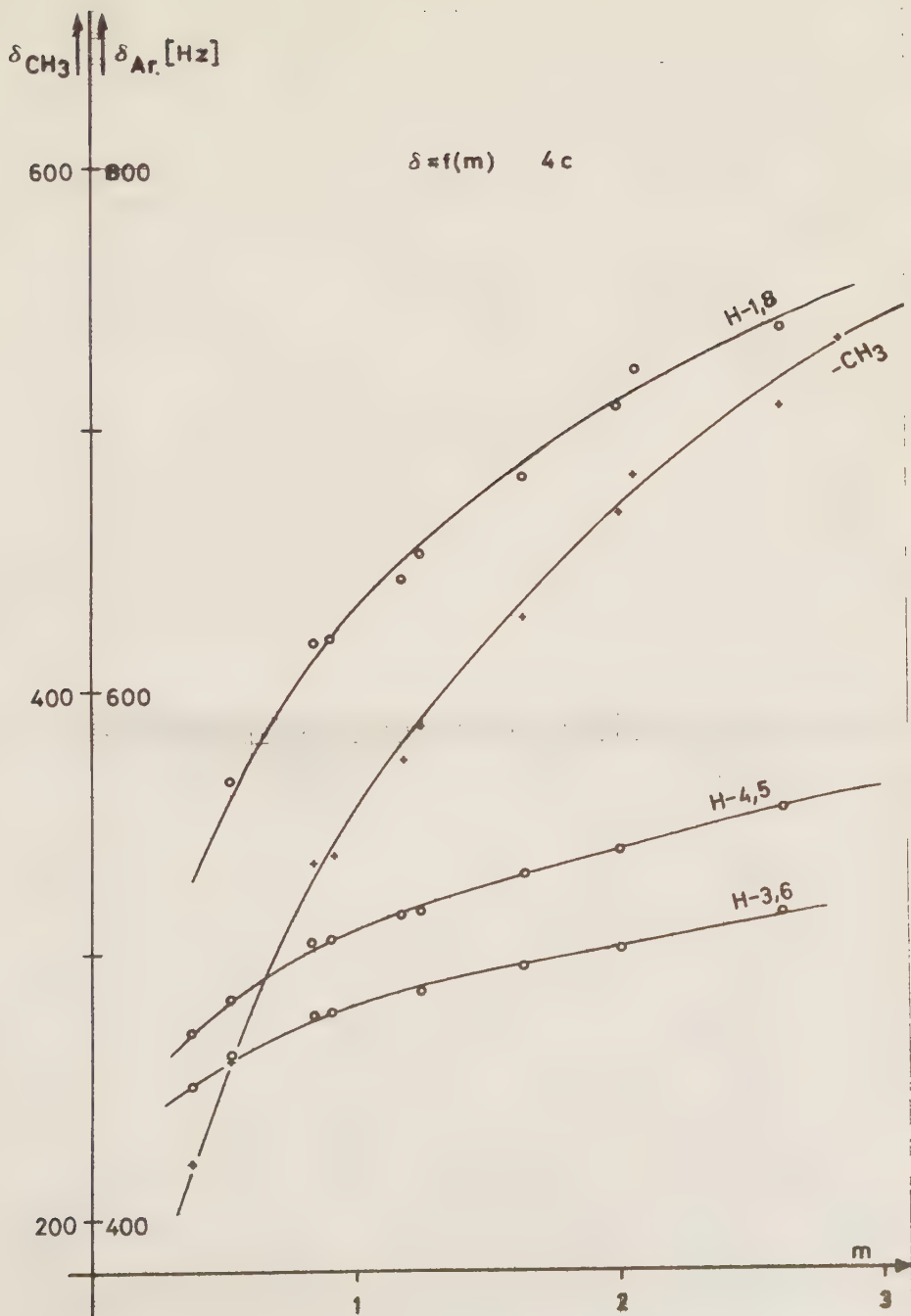
Zur Messung der Abhängigkeit $\delta = f(m)$ wurden zu verschiedenen Einwaagen des Verschiebungsreagenzes eine ca. 10^{-2}m Stammlösung hinzugegeben und nach Temperatúrausgleich die auf TMS bezogenen chemischen Verschiebungen mit dem Kernresonanzgerät ermittelt (s. Meßtabellen und Kurven auf S.135 und S. 36). Aus den Meßdaten wurden nach Gleichung (15) die Stabilitätskonstanten berechnet. Sie ergeben für 4g: $K = (15 \pm 1)$, 4c: $K = (49 \pm 10)$ und für 9-Methylfluorenol $K = (89 \pm 10) \text{ l/mol}$.

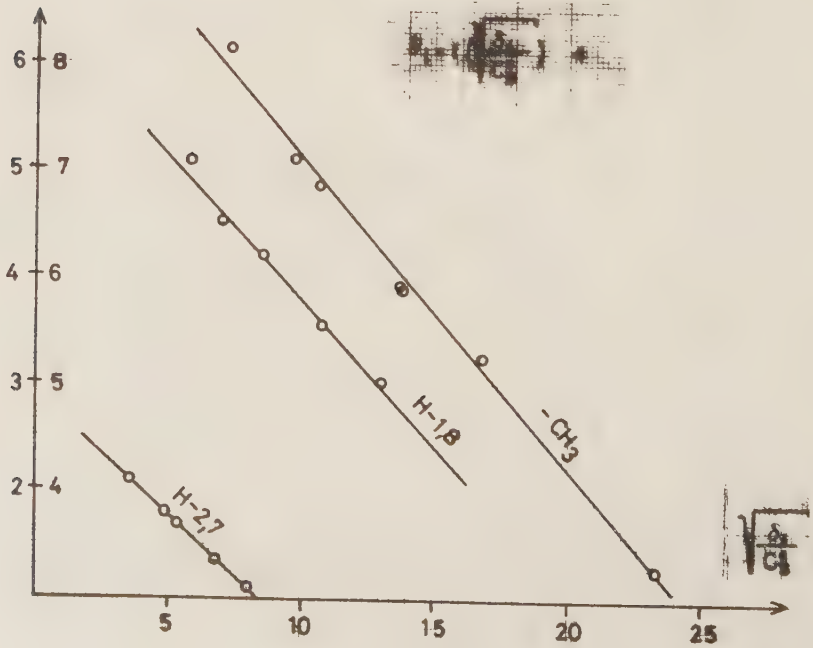
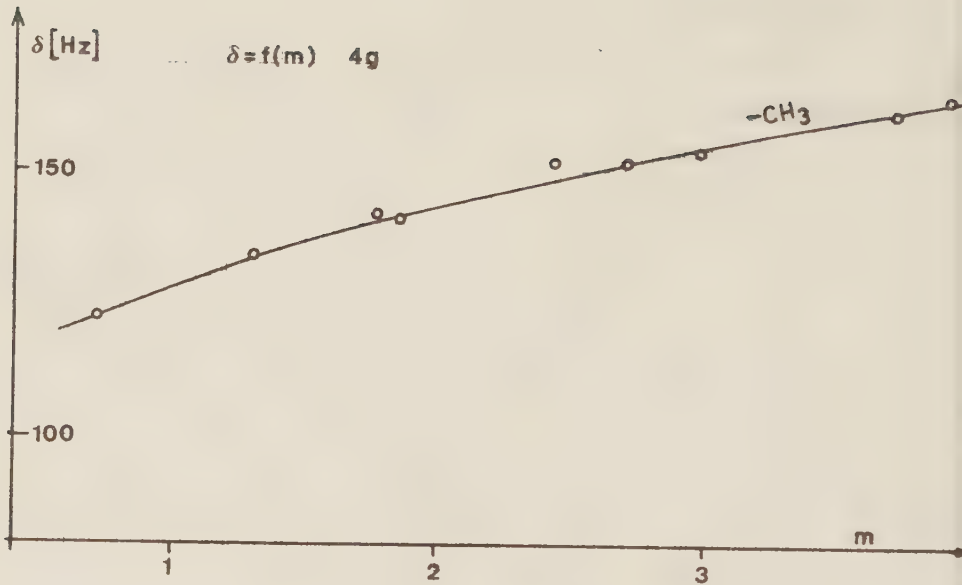
Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurden nach dem Verfahren b) äquimolare Mengen der Substratverbindung und des Verschiebungsreagenzes in CCl_4 gelöst und von einer Verdünnungsreihe die lineare Beziehung (10) gemessen (s. Tabellen und Geraden auf S.136 und S. 38). Aus den Achsenabschnitten und den Steigungen der Ausgleichsgeraden wurde für 4g K zu (12 ± 3) , für 4c K zu (54 ± 10) und für 9-Methylfluorenol K zu $(105 \pm 10) \text{ l/mol}$ ermittelt.

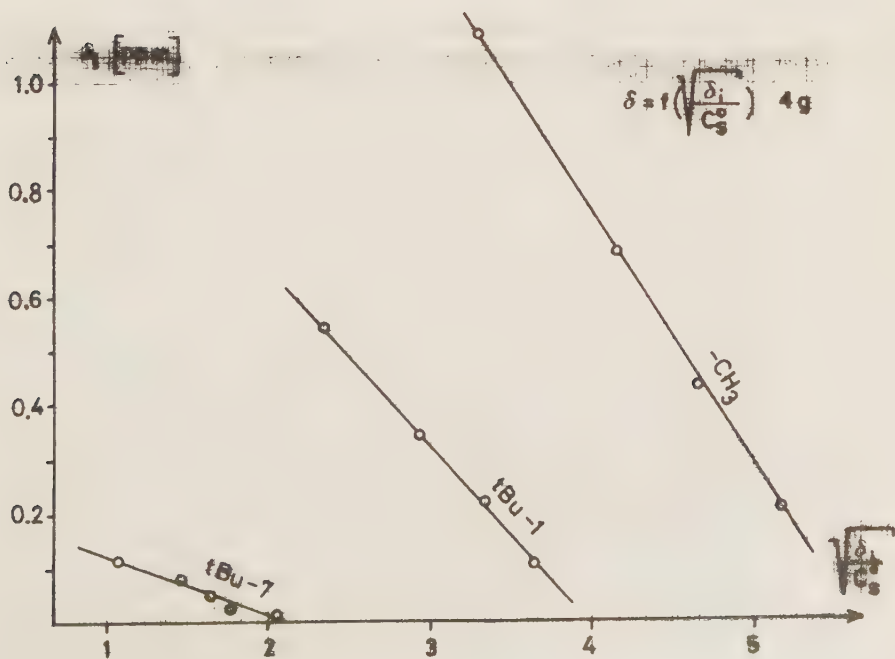
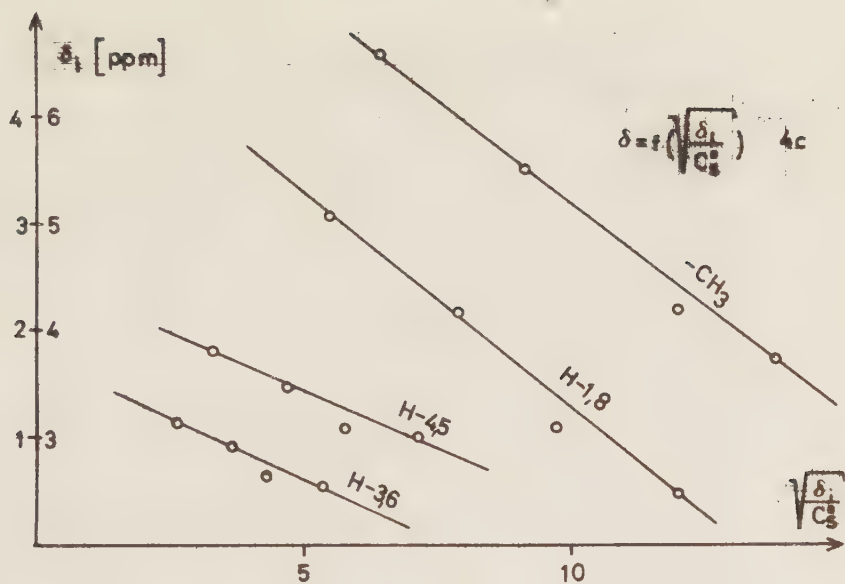
Die nach den Verfahren a) und b) erhaltenen Stabilitätskonstanten stimmen annähernd überein. Im Zusammenhang mit dem Ergebnis, daß das 1.3.6.8-Tetra-tert.-butylfluorenol 6H ($R=H$) durch das Verschiebungsreagenz nicht komplexiert wird, zeigen die Werte ein abgestuftes Verhalten, das gut in das Bild einer zunehmenden sterischen Behinderung der Komplexbildung mit dem Verschiebungsreagenz paßt. Dieses Ergebnis bestätigt damit die Richtigkeit der in Abschn. 3.2.2.1 getroffenen Strukturzuordnung.

Die Komplexstabilitätskonstanten können somit auch als ein Maß für die steigende sterische Behinderung der Komplexbildung durch die tert.-Butylgruppen in diesen Verbindungen angesehen werden.









3.1.3 Gezielte tert.-Butylierung

Da die säulenchromatographische Auftrennung der einzelnen tert.-Butylfluorene 2a-h sich als außerordentlich aufwendig erwies, wurden die Reaktionsbedingungen - Temperatur, Lösungsmittel, Katalysator, Reaktionszeit und Molverhältnis der Reaktanden - bei der tert.-Butylierung systematisch variiert, um Bedingungen zu finden, unter denen die Reaktion selektiv verläuft.

Zunächst wurde unter Beibehaltung der Versuchsbedingungen nach Ng.Ph. Buu-Hoi und P. Cagniant der Einfluß des molaren tert.-Butylchlorid-Fluoren-Verhältnisses auf das Reaktionsgeschehen untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die tert.-Butylfluorene 2a-h weiterhin nebeneinander gebildet werden, das Ausbeuteverhältnis sich aber zugunsten der höher alkylierten tert.-Butylfluorene verschob, wenn von entsprechend hohen tert.-Butylchlorid-Fluoren-Verhältnissen ausgegangen wurde (s. Tabelle 5).

Im Hinblick auf einen selektiven Reaktionsverlauf wurden auch andere Reaktionsparameter verändert. Es erwies sich als günstig, die Reaktion in homogener Phase ablaufen zu lassen. Durch Verdünnen mit Schwefelkohlenstoff wurde so das Festwerden der Reaktionsmischung verhindert und eine gute Rührfähigkeit gewährleistet. Außerdem konnte auf diese Weise die plötzliche HCl-Freisetzung unterdrückt werden. Zur Darstellung eines einheitlichen Di-substitutionsproduktes wurde von einem tert.-Butylchlorid-Fluoren-Molverhältnis 2:1 ausgegangen. Durch kurze Reaktionszeiten, tiefe Temperatur und geringe Katalysatoraktivität sollten Umalkylierungen vermieden werden. Die Wirksamkeit des AlCl_3 -Katalysators wurde durch Hinzugabe von Nitrobenzol vermindert. Die sonst typische Blaufärbung der Reaktionsmischung konnte unter diesen Verhältnissen nicht mehr beobachtet werden. Zur Hydrolyse wurde zunächst unter Beibehaltung der Kühlung mit Methylenchlorid unterschichtet

2.5 Ergebnisse der tert.-Butylierung des Fluorens nach Friedel-Crafts:

Nr.	Reaktionsbedingungen ^{a)}	Molverhältnis		Produktverteilung (ins ^{d)}									
		1	2	1	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i
1	CS ₂ /AlCl ₃ /-10°C/4h ^{b)}	1	1	0.04	5	14	6	29	32	12	<1	3	<1
2	CS ₂ /AlCl ₃ /-10°C/4h ^{b)}	1	5	0.04	<1	<1	<1	21	12	2	12	41	11
3	CS ₂ /AlCl ₃ /-10°C/4h ^{b)}	1	20	0.04	<1	<1	<1	9	7	2	18	34	30
4	C ₆ H ₅ NO ₂ -CS ₂ ^{c)} /AlCl ₃ /-10°C/2h	2	1	0.1	34	43	<1	18	<1	<1	<1	<1	<1
5	C ₆ H ₅ NO ₂ -CS ₂ ^{c)} /AlCl ₃ /-10°C/2h	1	2	0.1	<1	8	<1	90	<1	<1	<1	<1	<1
6	C ₆ H ₅ NO ₂ /FeCl ₃ /-14°C/4h ^{b)}	1	2	0.2	<1	2	<1	41	33	6	3	10	<1
7	CS ₂ /SbCl ₅ /20°C/5h	1	2	0.1	3	17	<1	80	<1	<1	<1	<1	<1

In der Reihenfolge: Lösungsmittel/Katalysator/Innentemperatur/Reaktionsdauer.

Nach 2h Rühren bei -10°C wurde 2h bei ca. 20°C gerührt.

Im Vol.-Verhältnis 2 : 1.

Gaschromatographisch bestimmt.

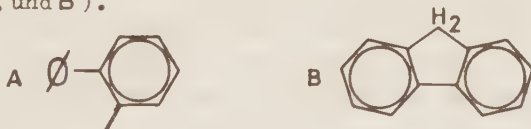
und dann unter Rühren wäßrige Säure hinzugegeben. Unter diesen Bedingungen kristallisierte nach dem Waschen und Abziehen des Lösungsmittels ein Produkt aus, das nach dem Gaschromatogramm bis zu 90% 2.7-Di-tert.-Butylfluoren enthielt.

Wurde unter sonst gleichen Bedingungen von einem Molverhältnis 1:1,5 (tert.-Butylchlorid-Fluoren) ausgegangen, entstanden 43% 2-tert.-Butylfluoren neben 17% 2.7-Di-tert.-butylfluoren.

Ähnliche Ergebnisse mit weitgehend selektivem Verlauf der Reaktion konnten durch Verwendung anderer, weniger aktiver, Katalysatoren erzielt werden. Bei Verwendung von ZnCl_2 und SbCl_5 mußte dann aber die Reaktionsdauer auf 5 Stunden verlängert und bei Raumtemperatur gearbeitet werden.

3.1.4 Zum Reaktionsverlauf der tert.-Butylierung

Gewöhnlich werden bei der elektrophilen Substitution des Fluorens - wie Halogenierung ^{48,49)}, Nitrierung ^{50,51)}, Acetylierung ⁵²⁾, Benzoylierung ⁵³⁾ und Alkylierung ³⁴⁾ - zunächst die 2.7-Stellungen und dann erst die 4.5-Stellungen besetzt. Eine Substitution in den restlichen Positionen ist für Fluoren nicht typisch, wurde jedoch gelegentlich ³⁴⁾ in untergeordnetem Maße beobachtet. Die Regio-selektivität bei der elektrophilen Substitutionsreaktion ist erklärlich, wenn das Fluoren als ein durch eine Methylengruppe ortho-überbrücktes Diphenyl aufgefaßt wird (s. Formeln A und B).



Die σ -Komplexe weisen bei einem Angriff des elektrophilen Agens in ortho- oder para-Stellung zur Biphenylenbindung eine größere Zahl von mesomeren Grenzstrukturen auf als bei einem Angriff in einer anderen Position. Daß die 2.7-Stellung gegenüber der 4.5-Stellung bevorzugt ist, kann mit der geringeren sterischen Hinderung der 2.7-Position erklärt werden. Der +I-Effekt der Methylengruppe wirkt sich weniger entscheidend aus als derjenige der Methylgruppe im o-Methyl-diphenyl. Er kann weder zur Erklärung des typischen Reaktionsverlaufes noch zur Deutung der gegenüber der 1-Stellung bevorzugten Substitution in 3-Stellung herangezogen werden. Cairns und Hickinbottom ³⁴⁾ beobachteten z.B. bei der Monoalkylierung von Fluoren einen hohen Anteil an 3-Alkyl-fluorenen.

Daß bei fast allen elektrophilen Substitutionen die 1-Position nicht reagiert, wurde damit erklärt, daß ein Mills-Nixon-Effekt im Übergangszustand der Reaktion wirksam ist ⁵⁴⁾. Danach sollte die Spannungsenergie des nichtaromatischen 5-Ringes für 1- und 4-Substitutionen im Über-

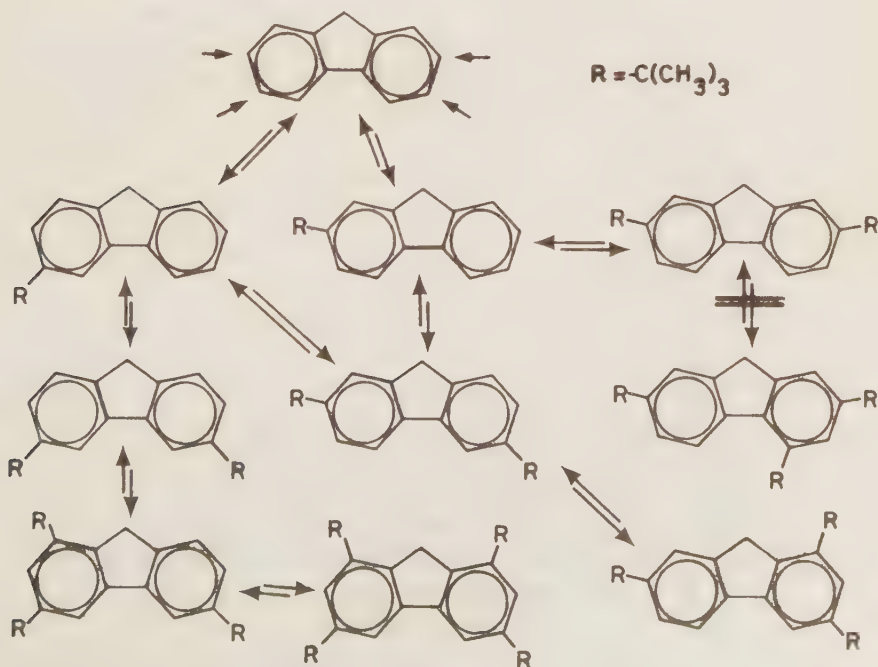
gangszustand zunehmen, da der Doppelbindungscharakter der Bindungen, die den Ringen gemeinsam sind - verglichen mit demjenigen im Grundzustand - größer ist. Der Übergangszustand wäre dadurch destabilisiert und die Reaktivität verringert ⁵⁵⁾. Streitwieser und Mitarbeiter ⁵⁶⁾ gaben eine alternative Erklärung: Die Desaktivierung der 1.8-Stellungen sollte durch eine - aufgrund der Spannung im 5-Ring - zunehmende Elektronegativität der aromatischen Kohlenstoffatome im 5-Ring verursacht werden. In diesem Falle müßte jedoch auch die Reaktivität der 2-Stellung merklich herabgesetzt sein. Eine Überlagerung beider Effekte, wobei dem Letzteren geringere Bedeutung beigemessen wurde ¹¹⁾, ist aber nicht auszuschließen.

Den hier untersuchten Verlauf der tert.-Butylierung des Fluorens können wir uns durch ein Zusammenspiel zwischen thermodynamischer und sterischer Kontrolle der Substitutionsreaktion erklären. Unter den Bedingungen von Buu-Hoi und Cagniant ³¹⁾ verläuft die Reaktion thermodynamisch kontrolliert, und es finden Umalkylierungen statt. Dies konnte dadurch gezeigt werden, daß reines 2.7-Di-tert.-butylfluoren mit AlCl_3 bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit - wie einem Gaschromatogramm entnommen werden konnte - ein Gemisch der tert.-Butylfluorene 2a-h lieferte. Da hierbei auch die Mono-substitutionsprodukte 2a, 2b gebildet werden, kann daraus geschlossen werden, daß die Umalkylierung zunächst über eine Entalkylierung verläuft und dann zu einer Neualkylierung des Fluorens führt. Unter thermodynamischer Kontrolle kann hierbei offensichtlich zunächst neben der 2- auch die 3-Stellung reagieren, wobei Verbindungen wie 2b, 2d und 2e entstehen. Bei einem weiteren Angebot des tert.-Butyl-aluminiumchlorid Komplexes kann dann eine Höheralkylierung unter sterischer Kontrolle nur der in 3-Stellung substituierten Verbindungen in den 1.8-Positionen stattfinden, wobei 2f, 2g und 2h entstehen. Der umgekehrte Verlauf, daß zuerst die 1.8-Positionen vor

einer Besetzung der 3.6-Stellungen substituiert werden, ist ausgeschlossen, da dann auch Verbindungen z.B. vom 1.7-Di-tert.-butylfluoren-Typ auftreten müßten.

Eine Höheralkylierung in 4.5-Positionen, ausgehend von 2c, wird nicht beobachtet. Die raumerfüllenden tert.-Butylgruppen können aufgrund der Geometrie des Fluorengerüsts in die einander besonders genäherten Positionen 4 und 5 nicht eintreten.

Daß neben dem 1.3.6- auch das 1.3.7-Tri-tert.-butylfluoren gebildet wird, zeigt, daß die Reaktionen an den Benzolringen des Fluorens unabhängig voneinander ablaufen: Ein Ring kann höher alkyliert werden, der andere aber auf der Stufe der Erstalkylierung stehen bleiben. Insgesamt können die bei thermodynamischer und sterischer Kontrolle sich einstellenden Gleichgewichte in folgendem Schema zusammengefaßt werden.



3.1.5 1.3.6.8-Tetra-tert.-butylfluorenyl

Das 1.3.6.8-Tetra-tert.-butylfluoren, das bei erschöpfender tert.-Butylierung des Fluorens in 30proz. Ausbeute erhalten werden konnte, wurde mit N-Bromsuccinimid in das Bromid 5h überführt. In einer verdünnten sauerstofffreien Benzollösung von 5h konnte durch Schütteln mit Quecksilber das hellrote Tetra-tert.-butylfluorenyl 7h erhalten werden. Im Gegensatz zu dem entsprechenden Tetra-tert.-butylcarbazolyl ^{57,58}), erwies sich das Radikal als

- äußerst sauerstoffempfindlich. Im ESR-Spektrum (s.Abb.9) kann die Aufspaltung durch das H-9-Proton (Kopplungskonstante $a_{H-9} = 13,058 \text{ G}$) erkannt werden. Trotz zahlreicher Versuche unter verschiedenen Aufnahmebedingungen gelang es nicht, ein hochaufgelöstes ESR-Spektrum (wie es z.B. vom 1.8-Di-tert.-butylfluorenyl ⁵⁹) und dem heteroanalogen Carbazolyl ⁵⁸) erhalten wurde) aufzunehmen. Eine Hyperfeinstruktur deutet sich jedoch an (vgl.Abb.9). Eine Erklärung für dieses Verhalten wäre, daß δ -Kopplungen mit den tert.-Butylprotonen deutlich zum Tragen kommen. Unter Annahme solcher δ -Kopplungen (mit $a_{H-\delta} \approx 0,03$ ⁶⁰), $a_{H-9} = 13$, $a_{H-2,7} = 1,3$, $a_{H-4,5} = 0,76 \text{ G}$) kann das Spektrum im Typ simuliert werden.

Über den Mechanismus solcher δ -Kopplungen sind nur wenige theoretische Arbeiten bekannt ^{61,62,63}). Der Vergleich der Kopplungskonstanten des 9-Protons in 7h von $a_{H-9} = 13,058 \text{ G}$ mit der des 1.8-Di-tert.-butylfluorenyls von $13,46 \text{ G}$ zeigt, daß in der Spindichteverteilung keine wesentliche Änderung durch die tert.-Butylgruppen in 3.6-Stellung eingetreten ist. Entsprechend wurde bei Untersuchungen über die δ -HFS von tert.-Butylgruppen ⁶⁴) auch keine unmittelbare Proportionalität der δ -Kopplung zur Spindichte des π -Zentrums C_α gefunden. Was die Art der Wechselwirkung betrifft, so wurde eine Überlagerung des Hyperkonjugationsmechanismus mit dem π - σ -Spinpolarisationseffektes vorgeschlagen ^{61,64}).



Abb. 9: ESR-Spektrum von 7h (in Benzol).

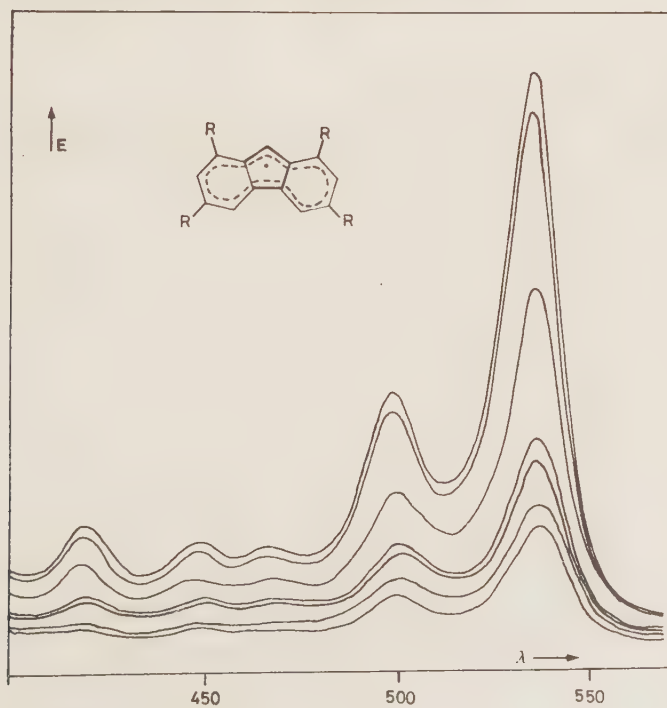


Abb. 10: Elektronenspektrum von 7h bei verschiedenen Konzentrationen (in Benzol).

Um zu klären, ob das Radikal 7h in Lösung teilweise dimerisiert vorliegt, wurde in einer Verdünnungsapparatur (s. Abb. 11) eine Probe des Radikals in absolutem Benzol

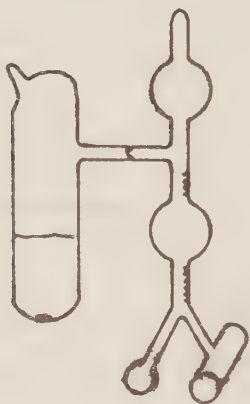


Abb. 11: Verdünnungs-
apparatur

bereitet und im sichtbaren Bereich die längstwellige Bande bei $\lambda = 537\text{nm}$ ($\lg \epsilon = 0,5$) bei verschiedenen Konzentrationen vermessen (s. Abb. 10). Dabei wurde das Lösungsmittel durch leichtes Erwärmen oder Abkühlen des Vorratsgefäßes, bzw. des Meßteils in der abgeschlossenen Apparatur jeweils überdestilliert. Die graphische Darstellung $E = f(c)$ zeigt (s. Abb. 13), daß wegen der annähernden Linearität das Radikal nicht im Gleichgewicht mit einem Dimeren steht. Andernfalls sollte nämlich die molare

Extinktion mit zunehmender Verdünnung anwachsen. Dieser Befund steht zunächst im Widerspruch mit der Beobachtung, daß 1,8-Di-tert.-butylfluorenyl in 3-, bzw. 6-Stellung analog zum Triphenylmethyl dimerisiert⁵⁹⁾. Bei 7h ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich in diesen Positionen ebenfalls tert.-Butylgruppen befinden, die eine Dimerisierung erschweren.

Unter Sauerstoffausschluß ist 7h unbegrenzt haltbar. An der Luft dagegen entfärbt sich eine Lösung von 7h sehr rasch unter Bildung eines Peroxides, dessen spektroskopische Daten mit der Struktur 8h vereinbar sind. Im MS-Spektrum sind der Molpeak bei $m/e = 310$, der $M^+/2$ - und Fragmentpeaks, die auf einen Abbau der tert.-Butylgruppen schließen lassen, zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Singulets bei $\delta = 1,0$ und $1,34\text{ppm}$, die den tert.-

Butylgruppen in 3.6-, bzw. 1.8-Stellung zuzuordnen sind, die H-9-Protonen als Singulett bei $\delta = 6,11\text{ppm}$ und zwei Dubletts entsprechend den Aromatenprotonen in 2.7- und 4.5-Stellung bei 7,14 und 7,37ppm ($J = 2\text{Hz}$) zu beobachten. Die Signale stehen in einem Integralverhältnis von 9:9:1:2:2 (s.Abb.12).

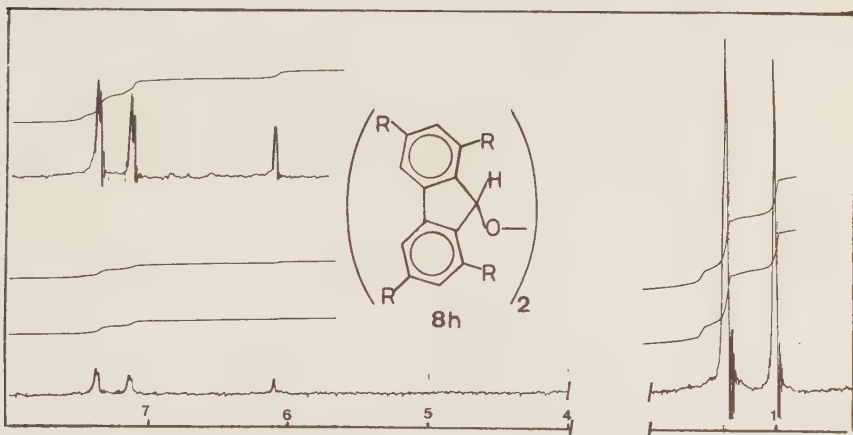


Abb.12 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 8h (in CCl_4).

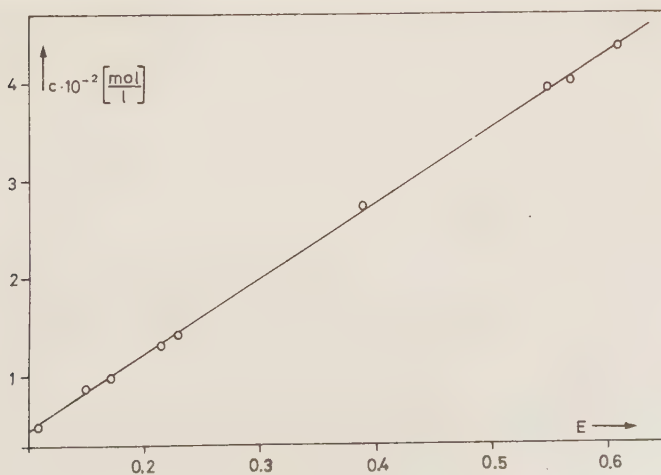
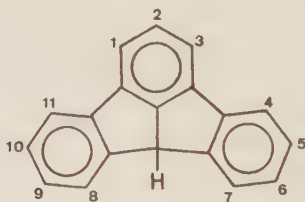


Abb.13 : $E = f(c)$ von 7h .

3.2 Darstellung substituierter Indenofluorene

Als Möglichkeiten für eine Synthese substituierter 7bH-Indeno [1.2.3-jk]fluorene bieten sich einmal die direkte Einführung von Substituenten durch elektrophile Substitutionsreaktionen am Fluoraden und zum anderen die Einführung von Substituenten in die zur Fluoradensynthese dienenden Ausgangsverbindungen an. Zur Darstellung stabiler Fluoradenylradikale und zur Gewinnung von Ausgangsverbindungen für die Synthese eines 3-fach ortho-überbrückten Triarylmethans sollten geeignete Substituenten möglichst in der Nähe des 7b-Kohlenstoffatoms im Fluoraden angeordnet sein.



Für eine Substitution in 6,7 (8,9)-Stellung ist die direkte elektrophile Substitution nicht geeignet. Wie nämlich festgestellt werden konnte ⁶⁵⁾, weist der mittelständige Ring im Fluoraden bei elektrophilen Mono-substitutionsreaktionen nicht nur eine erhöhte Reaktivität gegenüber den anderen Ringen auf, sondern neigt auch zu Additionsreaktionen (s. Abschn. 3.2.10).

Der zweite Weg, die Substituenten durch Wahl entsprechend substituierter Ausgangsverbindungen in das Indenofluorensystem einzuführen, erschien uns deshalb vorteilhafter.

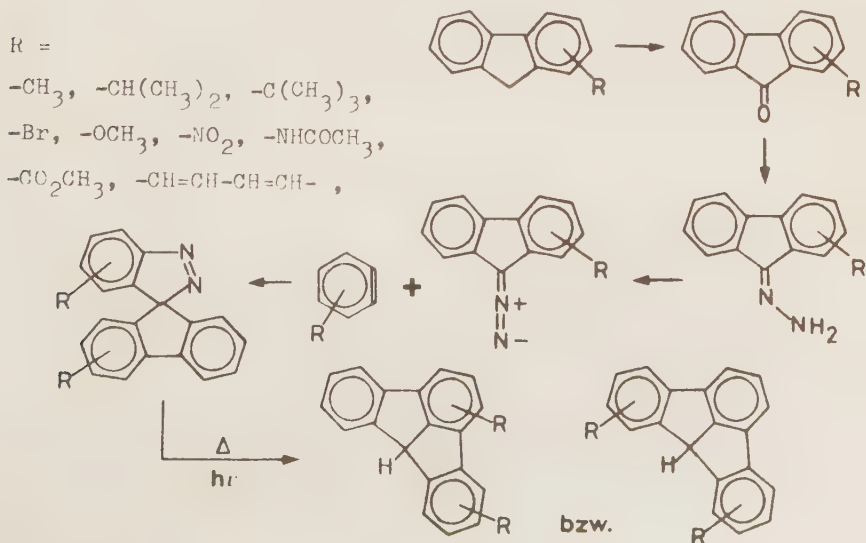
Die Synthese des Fluoradens selbst gelang zuerst H. Rapoport und G. Smolinsky ^{66,67)}. In einer vielstufigen Reaktionsfolge wurde 9-(2-Amino-phenyl)-fluoren | gewonnen

und ein Ringschluß zum Fluoraden durch Desaminierung der diazotierten Verbindung erreicht (23-proz. Ausbeute). Über eine ergiebiger Fluoradensynthese berichteten G.Baum, R.Bernhard und H.Shechter³⁰⁾. Danach wurde in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition Dehydrobenzol an 9-Diazofluoren addiert, das anschließend zum Fluoraden thermolysiert wurde.

Dieser sehr rationelle Syntheseweg sollte die Darstellung substituierter Fluoradene gestatten. Dabei ergeben sich zur Einführung der Substituenten zwei Möglichkeiten: Bei der [3+2]-Cycloaddition können entweder substituierte 9-Diazofluorene oder substituierte Dehydrobenzole eingesetzt werden. Da die Natur des Übergangszustandes der 1,3-dipolaren Cycloaddition empfindlich von sterischen und elektronischen Faktoren abhängt, kann bei einer Einführung von Substituenten in das 9-Diazofluoren als Dipolkomponente bzw. in das Dehydrobenzol als Dipolarophil mit einer starken Beeinflussung des Reaktionsverlaufs gerechnet werden.

Bei der sich anschließenden Indazolfragmentierung ist weiterhin die Bildung von Isomeren zu erwarten.

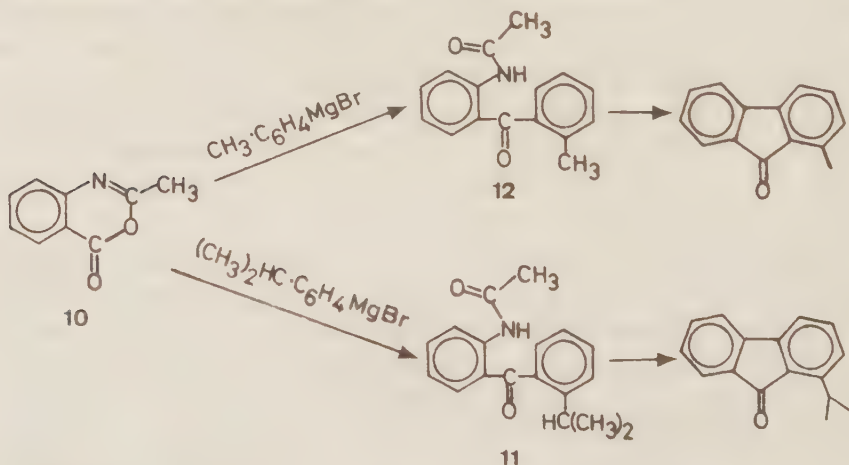
Das folgende Formelschema vermittelt einen Überblick über die geplanten Synthesen:



3.2.1 Gewinnung weiterer Fluorenone

Wie das voranstehende Formelschema zeigt, wurden als Ausgangsverbindungen eine Reihe substituierter Fluorene und Fluorenone benötigt, und zwar solche mit Alkylresten abnehmender Größe ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_3$) in 1-Stellung und solche mit verschiedenen funktionellen Gruppen ($-\text{Br}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{NH}-\text{COCH}_3$, $-\text{NO}_2$) in 1- und 2-Stellung. Da 1-substituierte Fluorene durch eine elektrophile Substitution direkt nicht zugänglich sind, mußten zu deren Darstellung andere Wege eingeschlagen werden.

1-Isopropylfluoren^{34,68)} wurde entsprechend folgendem Formelschema über eine inverse Grignardreaktion durch Umsetzung von 2-Isopropyl-phenyl-magnesiumbromid mit 2-Methyl-3,1,4-benz-oxaz-4-on (10) synthetisiert.



Entsprechend wurde durch Reaktion von 10 mit 2-Methylphenyl-magnesiumbromid 1-Methylfluoren^{69,70)} mit Vorteil gegenüber anderen bekannten Vorschriften gewonnen.

Fluoren-9-on-1-carbonsäuremethylester konnte durch Veresterung der durch Oxidation von Fluoranthren gewonnenen Fluoren-9-on-1-carbonsäure erhalten werden. Eine erhebliche

Verbesserung der für die Oxidation des Fluoranthens bekannten Vorschrift ⁷¹⁾ konnte erreicht werden, indem anstelle des Systems Wasser-Schwefelsäure-Chromoxid, Eisessig als Lösungs- und Natriumdichromat als Oxidationsmittel eingesetzt wurden. Bei höheren Ausbeuten war die Aufarbeitung dann wesentlich erleichtert. Das Säureamid dieser Carbonsäure wurde nach Hoffmann in 1-Aminofluoren überführt ⁷²⁾. Die Aminoverbindung konnte mit Peressigsäure zu 1-Nitrofluoren oxidiert werden. Die Reaktionsbedingungen wurden hierfür so gewählt, wie sie für die Oxidation von Anilinen erprobt vorliegen ⁷³⁾. Dieser Reaktionsweg wurde bisher zur Darstellung von 1-Nitrofluoren ⁷⁴⁾ noch nicht beschrieben.

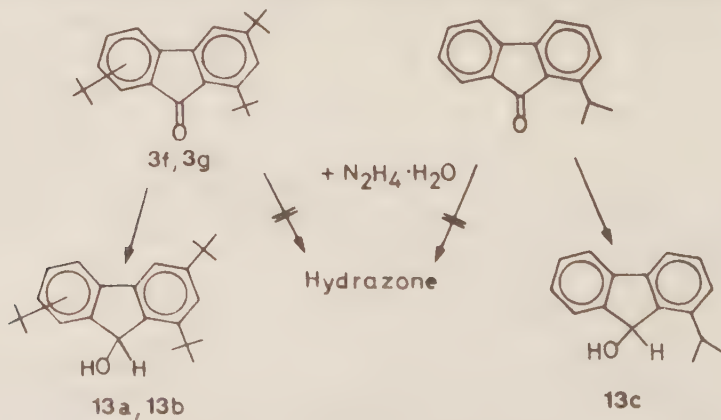
2-Nitrofluoren konnte leicht durch Nitrieren von Fluoren ⁷⁵⁾ und anschließender Oxidation gewonnen werden. 2-Methoxyfluoren wurde durch Methylierung des durch Diazotieren und Verkochen von 2-Aminofluoren erhaltenen 2-Hydroxyfluorens ^{75,76)} und anschließender Oxidation dargestellt. 2-Bromfluoren war durch Bromierung und Oxidation von Fluoren ⁷⁷⁾ und 2-Methoxycarbonyl-fluoren durch Veresterung der durch Oxidation von 2-Methylfluoren oder 2-Acetylfluoren erhältlichen Fluoren-2-carbonsäure zugänglich. Die Acetamido-gruppe wurde nur in 2-Stellung durch Acetylierung des 2-Aminofluorens eingeführt ⁷⁸⁾.

3.2.2 Substituierte Fluorenonhydrazone

Die Hydrazonderstellung der stark sterisch gehinderten Tri-tert.-butylfluorenone 3f und 3g gelang trotz zahlreicher Versuche nicht, obwohl ein Überschuß an Hydrazinhydrat eingesetzt wurde und das Lösungsmittel (n-Butanol, Eisessig, Triäthylenglykol ⁷⁹⁾ u.ä.), die Temperatur und die Protonenkatalyse variiert wurden. Im Dünnschichtchromatogramm zeigte sich neben dem Ausgangsprodukt eine langsamere laufende Komponente, die nach säulenchromatographischer Isolierung untersucht wurde: Bei einer Oxidation mit

HgO in Äther führte sie nicht zu einer Diazo-verbindung, sondern zum Fluorenon zurück. Die spektralen Daten dieser Komponenten zeigten, daß sich die entsprechenden Tri-tert.-butylfluorenole (13) gebildet hatten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Signale der tert.-Butylgruppen gegenüber der Lage im Spektrum der Fluorene kaum verschoben und liegen z.B. für das 1.3.6-Tri-tert.-butylfluorenol-(9) (13a) bei $\delta = 1,37$ und $1,49$ ppm mit einem Integralverhältnis 2:1. Das Signal für das Proton in 9-Stellung ist dagegen nach niederem Feld verschoben und liegt bei $\delta = 5,58$ ppm. Das Proton der Hydroxylgruppe ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von anderen Signalen überlagert; im IR-Spektrum tritt die typische OH-Valenzschwingung auf. Im Massenspektrum sind der Molpeak bei $m/e = 350$ und die Fragmentpeaks 332 ($M^+-\text{HOH}$), 275 ($M^+-t\text{Bu}$) zu erkennen.

Wie die Tri-tert.-butylfluorenone läßt sich auch 1-Isopropylfluorenon nicht in das Hydrazon überführen. Offenbar reicht ein sperriger Rest in der näheren Umgebung der Carbonylgruppe aus, um die Hydrazonbildung zu verhindern.



Erstaunlicherweise verlief die Reaktion beim 1-Isopropylfluorenon sogar praktisch quantitativ: Schon nach 4-stündigem Kochen mit Hydrazinhydrat in Äthanol kristallisierte die Hauptmenge des Carbinols 13c in großen farblosen Rhom-

ben aus. Das ^1H -NMR-Spektrum ergab für die Aromatenprotonen ein Multiplett bei $\delta = 7,04 - 7,5$, für das H-9 ein Singulett bei $\delta = 5,33$ und bei $\delta = 2,08$ eine mit D_2O austauschbare OH-Gruppe. Die Methylgruppen sind diastereotop und erscheinen als durch das Methinproton der Isopropylgruppe aufgespaltenes Doppeldoublett bei $\delta = 1,22$ ($J=7\text{Hz}$) und $\delta = 1,25\text{ppm}$ ($J=7\text{Hz}$), während das Methinproton selbst ein Multiplett bei $\delta = 3,44\text{ppm}$ ($J=7\text{Hz}$) liefert.

Das sterisch weniger gehinderte 1-Methylfluorenol lieferte mit Hydrazinhydrat - wenn auch mit einer gegenüber Fluorenol verringerten Ausbeute und der Bildung von 1-Methylfluoren und 1-Methylfluorenol als Nebenprodukte - 1-Methylfluorenolhydrazon 14a.

Die in 2-Stellung substituierten Fluorenone konnten mit Hydrazinhydrat glatt in die Hydrazone überführt werden. Auffallend bei diesen Verbindungen sind ihre unscharfen Schmelzpunkte, was auf das Vorliegen von Syn- und Anti-Isomeren zurückzuführen sein könnte. Deutlich kann das Vorliegen solcher Isomere im NMR-Spektrum erkannt werden.

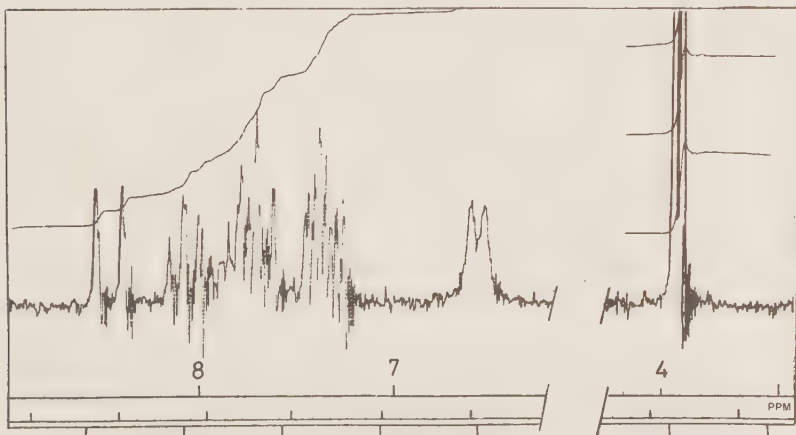
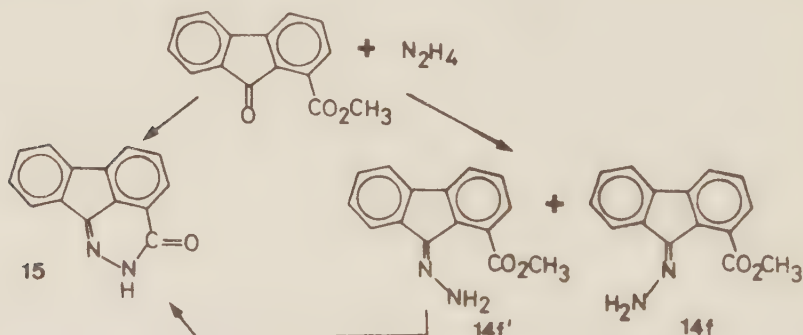


Abb. 14 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 2-Methoxycarbonylfluorenolhydrazon (14g) (in CDCl_3).

Zur Vermeidung der Hydrazid-Bildung konnten die Hydrazone der Fluorenoncarbonsäure bzw. -ester nur unter besonderen Bedingungen erhalten werden (kurze Reaktionszeiten, äquivalente Mengen Hydrazinhydrat). Bei diesen Hydrazonen ist ferner mit der Bildung von 2H.3H-Pyridazino[4.5.6-m,n]-fluoren-3-on(15) ⁸⁰⁾ unter Cyclisierung zu rechnen:



Da 14f' offenbar leicht zu 15 weiterreagiert, wird für die isolierbaren Hydrazone die Anti-Struktur 14f angenommen. Diese Vermutung wird durch das ¹H-NMR-Spektrum des 1-Methoxycarbonyl-fluorenonhydrazons gestützt, in dem neben den Aromatensignalen bei $\delta = 7,18-7,9$ und einer mit D₂O austauschbaren NH₂-Gruppe bei $\delta = 6,51$ für die CO₂CH₃-Protonen nur ein Signal bei $\delta = 3,94\text{ppm}$ gefunden wird.

Das Hydrazon 14f kann durch fraktionierte Kristallisation von dem Heterocyclus 15 getrennt werden. Die Konstitution der Verbindung 15 konnte durch die spektralen Daten gesichert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben einem Doppel-dublett bei $\delta = 8,2$ ($J=2,8\text{Hz}$) und dem Aromatenmultipllett bei $7,26-8,16$ eine mit D₂O austauschbare NH-Gruppe bei $\delta = 12,75$ zu beobachten. Im MS-Spektrum ist der Molpeak bei $m/e = 220$ zu erkennen.

Tabelle 6 : Ergebnis der Umsetzung von substituierten Fluorenonen mit Hydrazinhydrat (Reaktionsbedingungen vgl. exp. Teil)

	Produkt	Schm. [°C]	Ausbeute [%]
13a	1.3.6-Tri-tert.-butyl-fluorenol	121-2	30
13b	1.3.7-Tri-tert.-butyl- "	105-6	30
13c	1-Isopropyl- "	144-5	85
14a	1-Methyl- fluorenonhydrazon	123	77
14b	2-tert.-Butyl- "	126-7	90
14c	3-tert.-Butyl- "	134-6	90
14d	2.7-Di-tert.-butyl- "	150-2	74 33)
14e	2-Nitro- "	213-5	86 78)
14f	1-Methoxycarbonyl- "	135-6	54
14g	2-Methoxycarbonyl- "	149-52	74
14h	2-Methoxy- "	131-5	65 78)
14i	2-Brom- "	105-110	70
14j	2-Acetamido- "	212-5	80 78)
14k	2-Carbonsäure- "	181	70
14l	1-Nitro- "	221	38

3.2.3 Darstellung der Diazoverbindungen

Von den gängigen Verfahren zur Darstellung von Diazoverbindungen - Diazogruppenübertragung, Bamford-Stevens-Reaktion, Dehydrierung von Hydrazonen ^{81,82)} - wurden die beiden zuletzt genannten Methoden angewendet. Die Dehydrierung der Hydrazone erfolgte mit HgO in Gegenwart alkoholischer KOH in Äther, Petroläther oder anderen Lösungsmitteln unter Lichtausschluß. Das Bamford-Stevens-Verfahren führte meist nicht zu besseren Ergebnissen. Insbesondere scheiterte die Überführung der Tri-tert.-butylfluorenone in die O-Diazoverbindungen auch auf diesem Wege, da selbst mit dem reaktiven Tosylhydrazin keine Umsetzung eintrat.

Die Oxidation der Alkyl-fluorenonhydrazone verlief in Petroläther problemlos und mit hohen Ausbeuten. Die tief-roten 9-Diazoverbindungen 16a,h,i fielen wohl kristallisiert an. Während sich die meisten Diazoverbindungen unter Stickstoffabspaltung leicht zersetzten, ist hier die hohe Stabilität des 1-Methyl-9-diazofluorens hervorzuheben. Diese Verbindung konnte im Gegensatz zu den anderen Diazoverbindungen mühelos chromatographisch gereinigt werden.

Die Hydrazone der Fluorencarbonsäuren und des 1-Nitrofluorenons ließen sich nicht dehydrieren. Bei den weiteren mit polaren Gruppen (wie $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{NHCOCH}_3$) substituierten Hydrazonen gelang die Dehydrierung; hier konnten die Ergebnisse wesentlich verbessert werden, indem Lösungsmittelgemische wie Äther-Dioxan oder Äther-Diglyme verwendet wurden. Als besonders empfindlich erwies sich das 1-Methoxycarbonyl-9-diazofluoren, das sich schon beim Einengen und Filtrieren zersetzte. So konnte nach einem Versuch, 16f chromatographisch zu isolieren, massenspektroskopisch neben 16f ein Produkt nachgewiesen werden, das aus einer Reaktion des 1-Methoxycarbonyl-fluorenylidens mit Dimethyläther hervorgegangen war ($m/e = 268 (\text{M}^+)$, $236 (\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH})$). Auf eine Isolierung von 16f wurde deshalb in diesem Fall verzichtet und die Reaktionslösung direkt zur weiteren Umsetzung verwendet. Sämtliche 9-Diazofluorene konnten spektroskopisch in ihrer Konstitution bestätigt werden. Zur Identifizierung diente vor allem das IR-Spektrum (s. z.B. Abb. 15), da in ihm die charakteristische Diazovalenzschwingung (s. Tabelle 7) als scharfer Peak erkannt werden konnte. Mit zunehmenden Elektronensog der Substituenten ist hierbei eine leichte Verschiebung der Diazobande nach höheren Wellenzahlen zu beobachten, was auf einen größeren Anteil der Ylidstruktur b an der Mesomerie der Diazofluorene zurückzuführen ist.

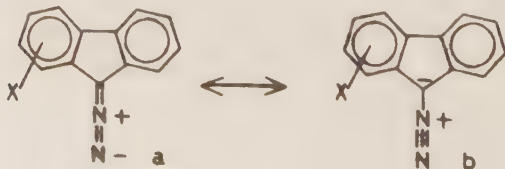


Tabelle 7 : 9-Diazofluorene durch Dehydrierung entsprechender Hydrazone mit HgO

	-9-diazofluoren	Fp [°C] (Zersetzung)	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹](KBr) (Diazobande)	Ausbeute (%)
16a	1-Methyl-	84	2060	82
16b	2-tert.-Butyl-	110-1	2060	98
16c	3-tert.-Butyl-	96	2060	95
16d	2.7-Di-tert.-butyl- ³³⁾	145	—	90
16e	2-Nitro- ⁸³⁾	161-2	2066	40
16f	1-Methoxycarbonyl-	—	2080	20-30
16g	2-Methoxycarbonyl-	115-6	2065	76
16h	2-Methoxy- ⁸³⁾	124-5	2060	36
16i	2-Brom- ⁸³⁾	137-8	2075	31
16j	2-Acetamido-	145	2030	64

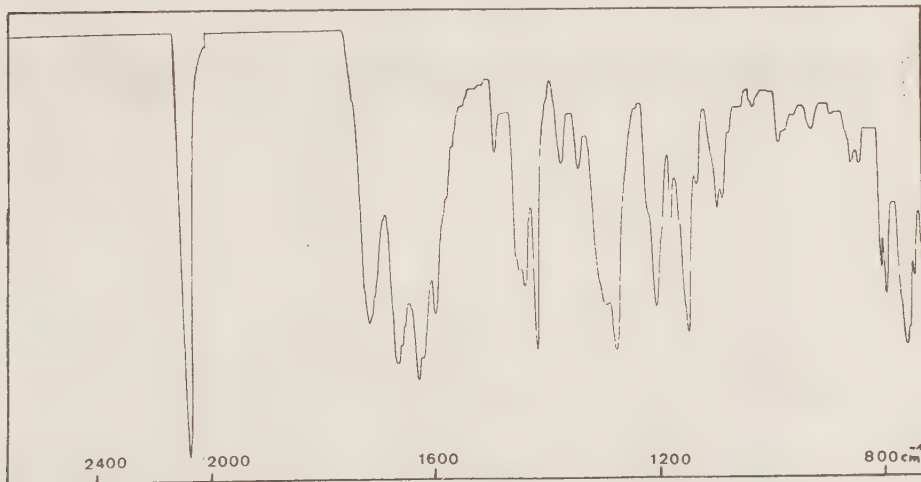
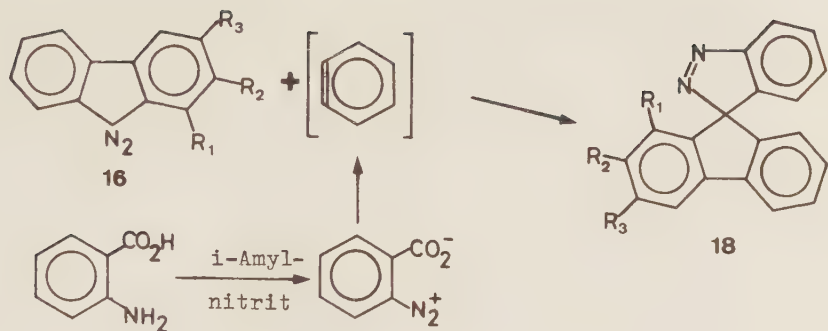


Abb. 15 : IR-Spektrum (in KBr) von 1-Methoxycarbonyl-9-diazofluoren (16f).

3.2.4 Darstellung substituierter Spirofluorenindazole durch Umsetzung von substituierten Diazofluorenen mit Dehydrobenzol

Die von Shechter und Mitarbeitern angegebenen hohen Ausbeuten (60-80%) an unsubstituierten Spiro[fluoren-9,3'-indazol] konnten unter den von den Autoren beschriebenen Bedingungen für die substituierten Spirofluorenindazole nicht erzielt werden. Nur unter jeweils veränderten Reaktionsbedingungen in Anlehnung an die Erfahrungen der Dehydrobenzolerzeugung nach L. Friedman und F.M. Logullo⁸⁴⁾ konnten zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden. Entsprechend folgender Formelübersicht diente das Benzoldiazonium-carboxylat-Zwitterion - gewonnen durch Diazotieren von Anthranilsäure mittels i-Amylnitrit in aprotischen Lösungsmitteln - als Dehydrobenzol-Vorstufe. Am besten konnte die 1.3-dipolare Addition mit substituierten 9-Diazofluorenen realisiert werden, wenn die Anthranilsäure- und i-Amylnitritlösung zu einer vorgelegten siedenden Lösung der Diazoverbindung synchron hinzugegetropft wurden. Bei instabileren Diazoverbindungen wurde dagegen invers gearbeitet, indem zur vorgelegten Anthranilsäurelösung eine Lösung der Diazoverbindung synchron mit dem Alkylnitrit hinzugegeben wurde. Je nach Polarität der Diazokomponenten und deren Löslichkeitsverhalten wurden die Lösungsmittel variiert.

Die Spirofluorenindazole wurden chromatographisch isoliert. Nach rot und gelb gefärbten Vorläufen, bei denen es sich um Zersetzungsprodukte des 9-Diazofluorens einerseits und des o-Diazonium-benzoats andererseits handelt, konnten die Spirofluorenindazole als langsam laufende Komponenten erhalten werden. Charakteristisch für die Spirofluorenindazole ist, daß sie sich in kristallinem Zustand an der Luft auffallend verfärben. Die zunächst schneeweißen Kristalle werden nach kurzer Zeit gelbbraun (unsubstituiertes Spirofluorenindazol), rotbraun (18a) oder grüngelb (18b,c) (s. Tabelle 8).



	a	b	c	d	f	g	h	i	j
R_1	CH_3	H	H	H	CO_2CH_3	H	H	H	H
R_2	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	NO_2	H	CO_2CH_3	OCH_3	Br	NHCOCH_3
R_3	H	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	H	H	H	H	H

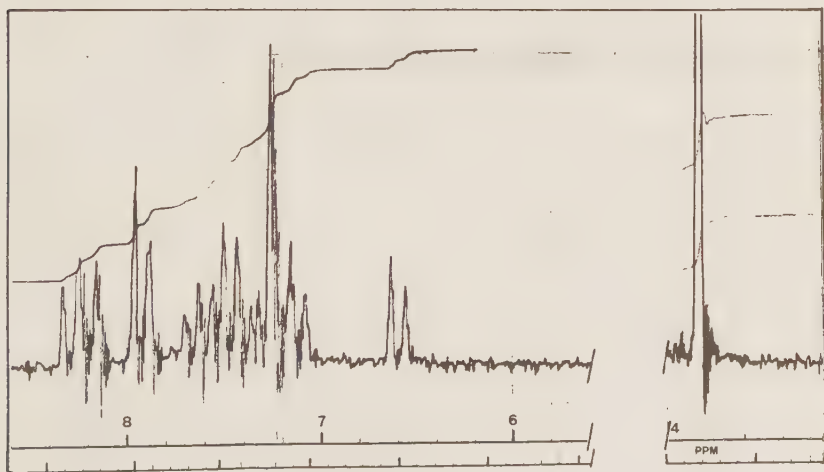


Abb. 16 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 2-Methoxycarbonylspiro[fluorene-9,3'-indazole] (18g) (in CDCl_3).

Die teilweise stark verminderten Ausbeuten der substituierten Verbindungen 18b-i wurden auf die erhöhte Zersetzlichkeit der Diazoverbindungen 16b-i, aber auch auf andere Nebenreaktionen zurückgeführt. Bei den Umsetzungen der Diazofluorene 18a,18f machen sich weiterhin die sterischen Effekte stark bemerkbar. Elektronenziehende Gruppen in den als Dipolkomponente dienenden 9-Diazofluorenen sollten eigentlich als Aktivatoren in einer Cycloaddition fungieren. Nach Sustmann⁸⁵⁾ können andererseits auch Elektronendonatoren reaktionsbeschleunigenden Einfluß haben.

Zum Vergleich sind in der Tabelle 8 die Ausbeuten aller substituierten Spirofluorenindazole zusammengefaßt. Lediglich im Fall der Acetamido-substituierten Verbindung konnten keine einheitlichen Produkte isoliert werden, was auf Nitrosierungsreaktionen des N-Acetylstickstoffs bei der Diazotierung der Anthranilsäure zurückgeführt werden könnte.

Die Struktur aller substituierten Spirofluorenindazole konnte durch IR-, MS- und ¹H-NMR-Spektren eindeutig gesichert werden. Als regelmäßig wiederkehrend kann im IR-Spektrum die schwache N=N-Valenzschwingung bei 1575-1620cm⁻¹ erkannt werden. Im hochaufgelösten Massenspektrum der thermolabilen Verbindungen kann bei vorsichtiger Aufnahme der Molpeak erfaßt werden. Typisch für diese Verbindungsklasse sind die ¹H-NMR-Spektren. Da das Indazolsystem senkrecht zur Ebene des Fluorenylrestes steht, werden die Signale je nach Lage der Protonen durch die Anisotropieeffekte der Benzolringe und der N=N-Doppelbindung unterschiedlich nach hohem oder nach niederem Feld verschoben.

Die Zuordnung und eine Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen der Alkyl-spirofluorenindazole erfolgt im Abschnitt 3.2.5. Auffallende Änderungen im Spektrum der Verbindungen 18e,g,h,i (s. Abb. 16) ergeben sich für die Protonen in 1-Stellung. Während das Resonanzsignal des Protons in 8-Stellung bei den Verbindungen 18e,18g als Doppeldublett

bei hohem Feld liegt, ist die chemische Verschiebung der Protonen in 1-Stellung durch den Anisotropie- und Substituenteneffekt der Nitro- und Methoxycarbonylgruppe im Vergleich zu den Alkylverbindungen 18a-c als Dublett in den Bereich des 7'-Protons nach niederem Feld verschoben.

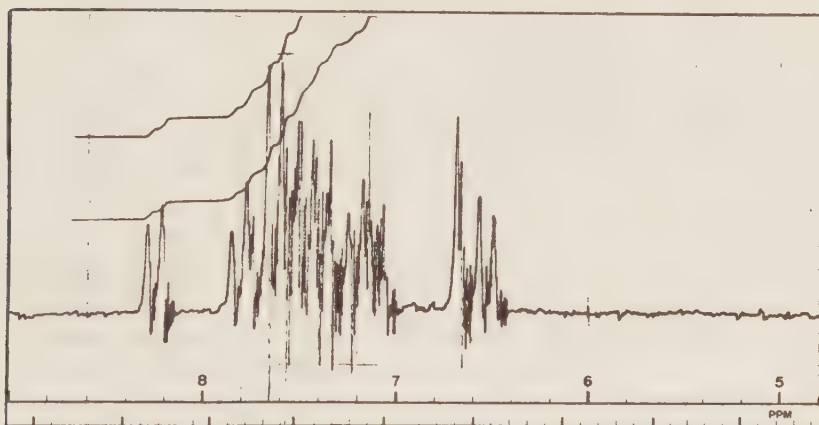


Abb. 17 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 2-Brom-spiro-[fluoren-9,3'-indazol] (18i) (in CDCl_3).

Das Signal des 4'-Protons ist ebenfalls bei diesen Verbindungen im Vergleich zu den Alkylverbindungen nach niederem Feld verschoben. Im Spektrum der 2-Brom- und 2-Methoxy-Verbindung (s. Abb. 17, 18) liegen die Signale der Protonen in 1-Stellung dicht bei den Protonensignalen in 8-Stellung. Auffallend ist neben dem außerordentlich stark aufgefächerten Aromatenmultiplett im Spektrum von 18f (s. Abb. 19) auch die Verschiebung des Methoxycarbonylprotonen-Signals bei $\delta = 3,25$ gegenüber der entsprechenden Gruppe in 18g bei $\delta = 3,83\text{ppm}$ nach höherem Feld.

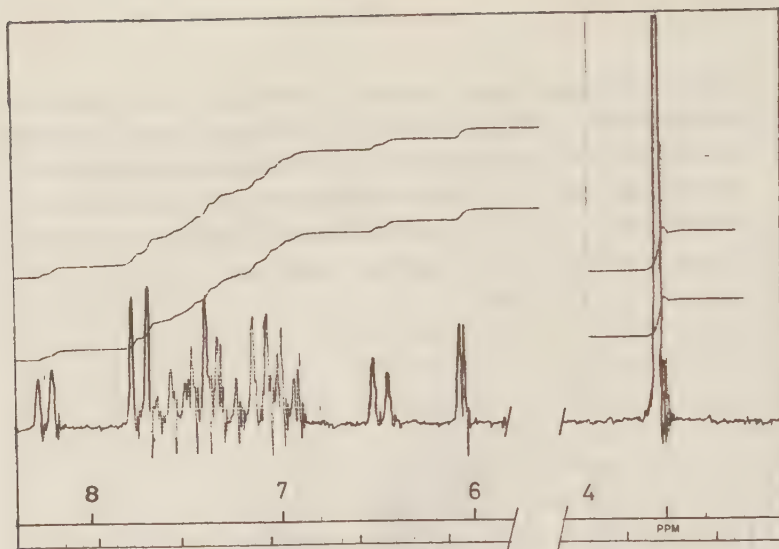


Abb. 18 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 2-Methoxy-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18h) (in CDCl_3).

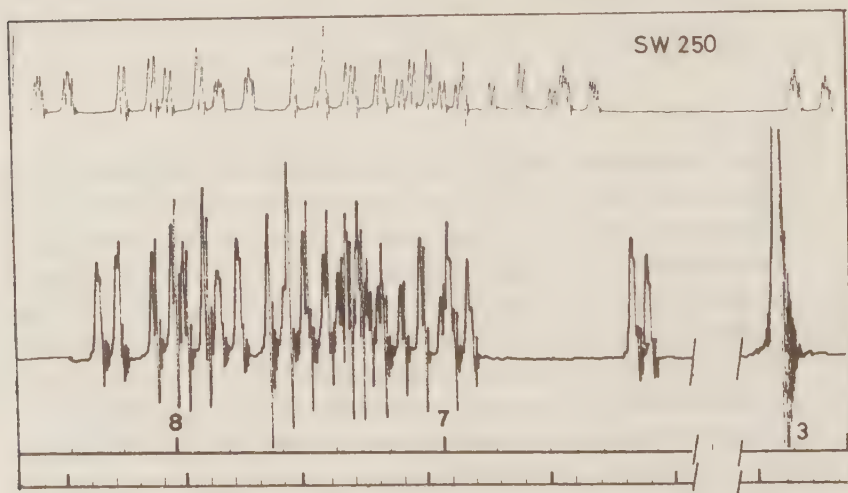


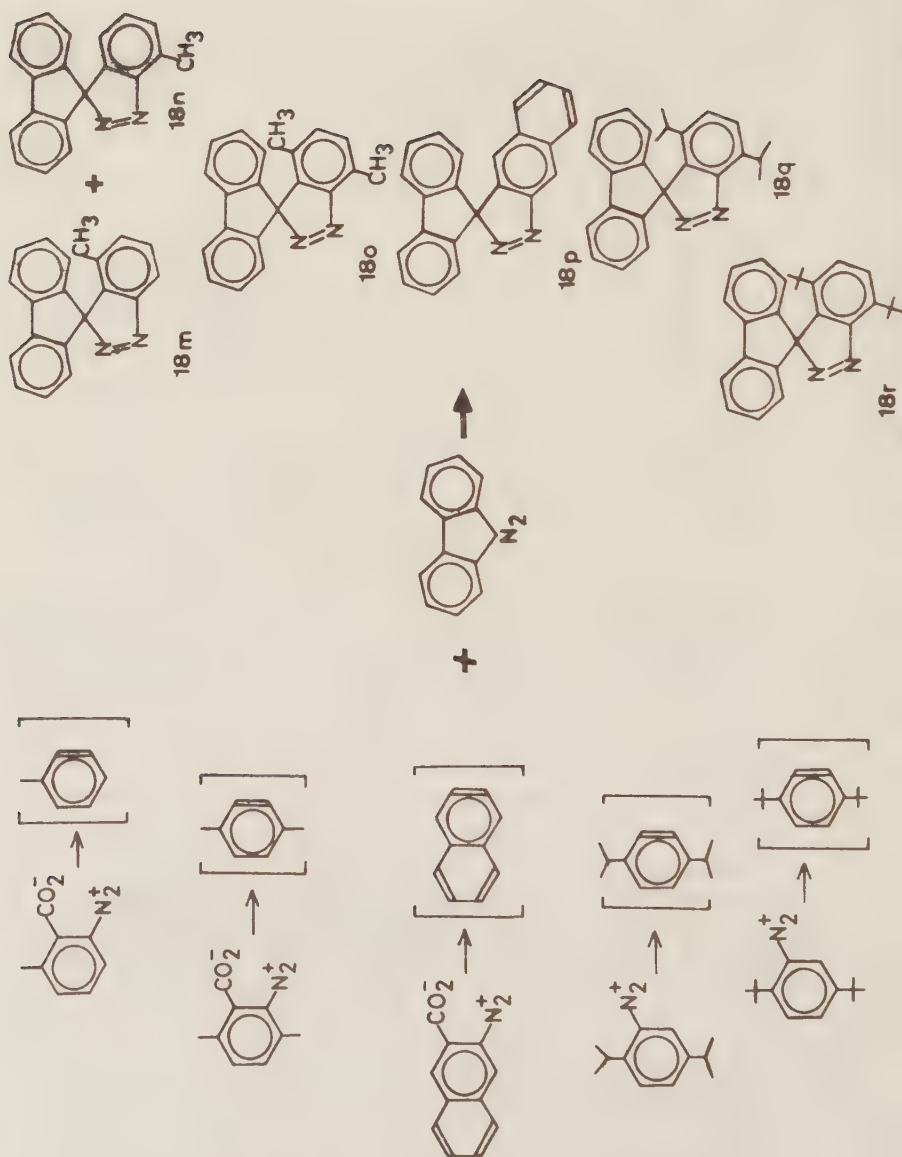
Abb. 19 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 1-Methoxycarbonyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18f) (in CDCl_3).

3.2.5 Darstellung substituierter Spirofluorenindazole durch Umsetzung substituierter Dehydrobenzole mit 9-Diazofluoren

Die Umsetzung des 9-Diazofluorens mit substituierten Dehydrobenzolen entsprechend folgendem Formelschema sollte einmal nach dem bereits beschriebenen Verfahren und zum anderen nach einer neuen Methode erfolgen. Die Methyl-substituierten Dehydrobenzole wurden aus Methylanthranilsäuren gewonnen, die ihrerseits durch Oxidation von aus Isos-nitroso-acet-xylylid bzw. -toluid dargestellten 7-Methyl- bzw. 4.7-Dimethylisatin erhalten wurden. Die Umsetzung des 3-Methyldehydrobenzols mit 9-Diazofluoren führte zu dem Isomerengemisch 18m, 18n im Mengenverhältnis 1,12:1. Die Ausbeuten lagen bei der Darstellung der Verbindungen 18m,n,o überdurchschnittlich hoch.

Die im Indazolsystem durch Isopropyl- und tert.-Butylgruppen substituierten Verbindungen 18q und 18r sollten über 1.4-substituierte Dehydrobenzole gewonnen werden, die beim Diazotieren der entsprechenden Aniline oder Acetanilide mit i-Amylnitrit oder p-Chlor-benzoylnitrit entstehen. Während mit Furan (oder Tetraphenylcyclopentadien) entsprechende Arinzwischenstufen abgefangen werden konnten ^{86,87)}, gelang dies bei der Umsetzung mit Diazofluoren nicht.

Die Trennung des Isomerengemisches 18m, 18n wurde zunächst durch Säulenchromatographie und fraktionierte Kristallisation versucht. Da die Unterschiede in den R_F -Werten und den Löslichkeiten zu gering sind, blieben diese Versuche ohne Erfolg. Die weiter oben beschriebene charakteristische Verfärbung der Spirofluorenindazole konnte schließlich zu einer erfolgreichen Trennung benutzt werden. Ein Teil der Kristalle nahm eine Amethyst-violette Farbe an, während der andere Teil farblos blieb. Die verschieden gefärbten Kristallsorten wurden ausgelesen. NMR-spektroskopisch



konnte dann leicht erkannt werden, daß die violetten Kristalle mit der isomeren Verbindung 18n identisch sind (s. Abb. 20).

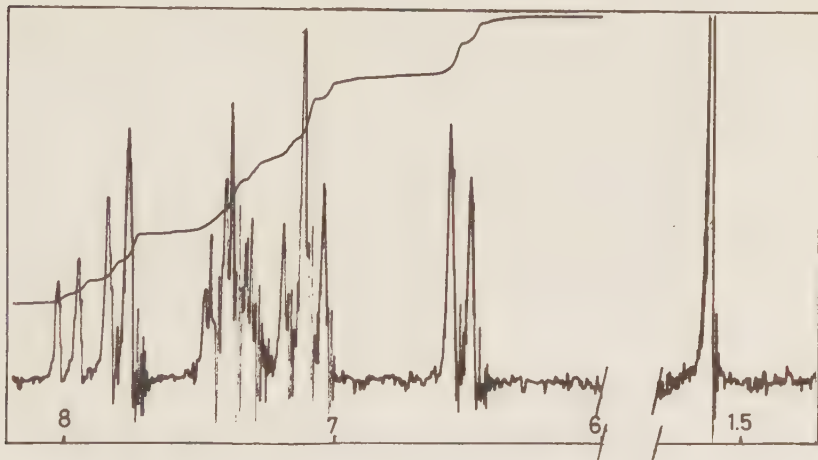


Abb. 20: 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 4'-Methyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18n) (in CDCl_3).

9-Diazofluoren wurde auch mit 3-Diazonium-naphthalin-2-carboxylat umgesetzt. Das 5'.6'-Benzo-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18p), das in 44-proz. Ausbeute gewonnen werden konnte, kristallisierte in Form tiefvioletter Nadeln.

Bei den Versuchen, die 1.3-dipolare Reaktion auf Verbindungen mit mesomeriefähigen Substituenten auszudehnen, wurde versucht, die bei den Umsetzungen von Alkyl-dehydrobenzolen mit Diazofluoren gesammelten Erfahrungen auf mit Nitro- und Halogen-substituierte Arine zu übertragen. Bei in 3-Stellung substituierten Dehydrobenzolen waren diese Versuche vor allem für eine weitere "ortho-Überbrückung" des Indenofluorens von Interesse. Da ausgehend von 3-Nitro-2-amino-benzoesäure kein Dehydrobenzol erzeugt werden konnte ⁸⁴⁾, wurde eigens eine isomere Aminosäure, die

2-Nitro-6-amino-benzoesäure, durch Isomerentrennung des durch einen Hoffmann-Abbau von 3-Nitrophthalimid erhaltenen Säuregemisches ^{88,89}) dargestellt.

Darüber hinaus wurden auch im Hinblick auf 3-substituierte Dehydrobenzole weiterhin Versuche unternommen, einerseits 3-Nitro-1.2-dehydrobenzol (19) direkt durch Diazotierung von m-Nitranilin mit p-Chlor-benzoylnitrit (PCBN) in Gegenwart von Acetanhydrid ⁸⁹) bzw. andererseits geschütztes 3-Amino-1.2-dehydrobenzol (22) aus 6-Acetylamino-anthransäure zu gewinnen. Letztere Säure wurde durch Überführung von 6-Nitro-anthransäure in 5-Nitro-2-methyl-3.1.4-benz-oxaz-4-on (20), Reduktion der Nitrogruppe am Pd-Aktivkohle-Kontakt und anschließender Hydrolyse erhalten.

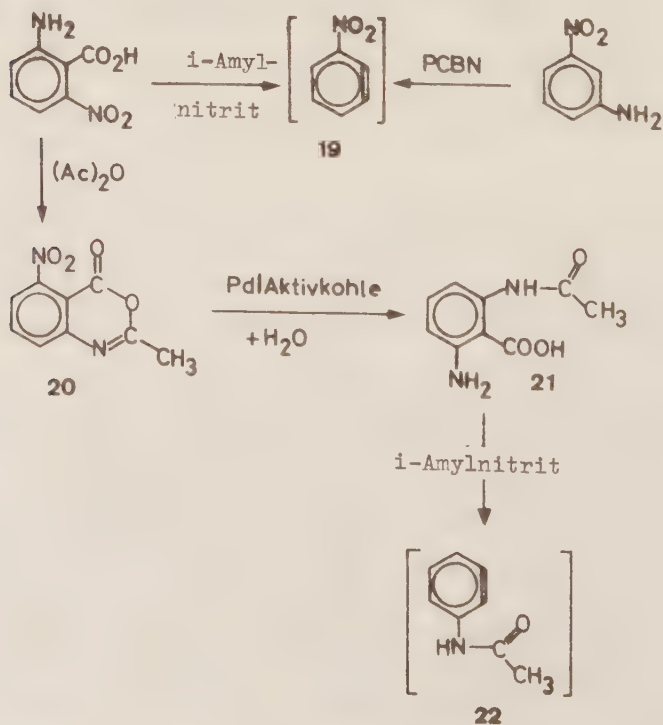


Tabelle 8: Spirofluorenindazole

	Verbindung	Summenformel	Schmp. °C	Ausbeute %	Farbe
18a	1-Methyl- spiro[fluoren-9,3'-indazol]	$C_{20}H_{14}N_2$	164-5	56	rötlichbraun
18b	2-tert.-Butyl-	$C_{23}H_{20}N_2$	151-2	30	grünlichgelb
18c	3-tert.-Butyl-	$C_{23}H_{20}N_2$	162-3	40	hellgelb
18e	2-Nitro-	$C_{19}H_{11}N_3O_2$	197	40	bräunlich
18f	1-Methoxycarbonyl-	$C_{20}H_{11}N_2O_2$	175-6	40	gelb
18g	2-Methoxycarbonyl-	$C_{20}H_{11}N_2O_2$	203-4	42	hellbraun
18h	2-Methoxy-	$C_{20}H_{14}N_2O$		23	farblos
18i	2-Brom-	$C_{19}H_{11}BrN_2$	203	46	farblos
18m	7'-Methyl-	$C_{20}H_{14}N_2$	172-3	62	farblos
18n	4'-Methyl-	$C_{20}H_{14}N_2$	177-8	60	violett
18o	4',7'-Dimethyl-	$C_{21}H_{16}N_2$	205-6	55	hellbraun
18p	1',6'-Benzoz-	$C_{23}H_{14}N_2$	31-2	30	violett

Sämtliche Versuche, hiervon ausgehend über entsprechende Dehydrobenzolzwiseinstufen und deren Abfangen mit 9-Diazo-fluoren zu substituierten Spirofluorenindazolen zu gelangen, blieben aber ohne Erfolg. 2-Amino-nicotinsäure, aber selbst auch 4-Nitro-2-amino-benzoesäure, von der ausgehend 4-Nitro-1.2-dehydrobenzol an 7b-Methylindenofluoren addiert werden konnte (s. Abschn. 3.2.10), ergaben mit 9-Diazo-fluoren als Dipolkomponente keine positiven Ergebnisse. Die Reaktion scheint durch polare Gruppen im Dipolarophil nicht begünstigt zu sein. Bei einer Bildung der Spirofluorenindazole kann aber andererseits durch eine polare Substitution des Indazolylrestes die Stabilität als soweit vermindert angenommen werden, daß durch anderweitige Umlagerungen (s. Abschn. 3.3) eine Isolierung dieser Verbindungen nicht möglich war.

Um in 4'.7'-Stellung Aminogruppen in das Indazolsystem einzuführen, wurde auch Chinondiimin als Dipolarophil eingesetzt, wobei das primär entstehende Additionsprodukt 23 zu 4'.7'-Diamino-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (24) tautomerisieren kann.

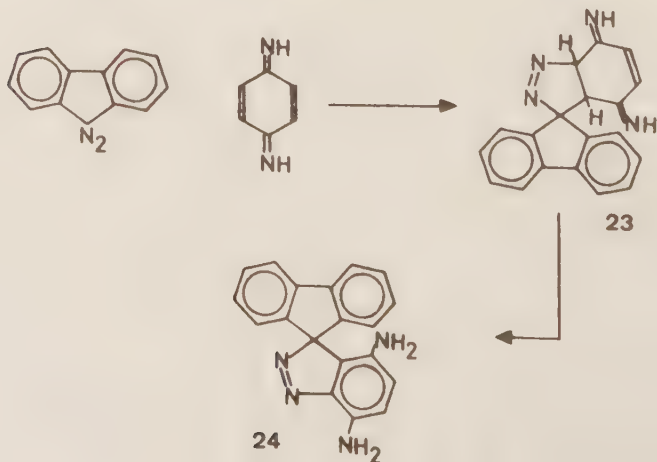


Tabelle 9 : Charakteristische chemische Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren der Alkyl-spirofluorenindazole

Verbin- dung	Löse- mittel	$-\text{CH}_3$ tBu	H-1 H-8	H-4 H-5	H-4'	H-7'
18a	CCl_4	1,32 (s/3) ¹	6,33 (dd/o,m/1)	7,76 (dd/o,m/1) 7,65 (dd/o,m/1)	6,91 (dd/o,m/1)	8,2 (dd/o,m/1)
18b	CCl_4	1,2 (s/9)	6,41 (d/m/1) 6,40 (dd/o,m/1)	7,66 (d/o/1) 7,71 (dd/o,m/1)	7,02 (dd/o,m/1)	8,16 (dd/o,m/1)
18c	CCl_4	1,32 (s/9)	6,33 (d/o/1) 6,38 (d/o,m/1)	7,81 (d/m/1) 7,75 (dd/o,m/1)	6,9 (dd/o,m/1)	8,08 (dd/o,m/1)
18m	CCl_4	2,98 (s/3)	6,48 (dd/o,m/2)	7,76 (dd/o,m/1)	6,82 (dd/o,m/1)	
18n	CCl_4	1,58 (s/3)	6,53 (dd/o,m/2)	7,81 (dd/o,m/2)		8,01 (dd/o,m/2)
18o	CDCl_3	1,54 (s/3) 2,96 (s/3)	6,6 (dd/o,m/2)	7,85 (dd/o,m/2)		
18p	CDCl_3		6,68 (dd/o,m/2)	7,99 (dd/o,m/2)	7,13 (s/1)	8,83 (s/1)

¹) (Multiplizität/Kopplungskonstanten/relative Intensität)

o = ortho-Kopplung, J = 8Hz; m = meta-Kopplung, J = 1,5Hz.

Neben einer chromatographisch isolierten geringen Menge eines Produkts, dessen spektroskopische Daten auf 23 und 24 hinweisen (M^+ , $m/e = 298$), bestand die Reaktionsmischung hauptsächlich aus polymeren schwarzgefärbten Redoxprodukten des Chinondiimins.

In der Tabelle 8 sind die Ausbeuten der Spirofluorenindazole zusammengefaßt. In der Tabelle 9 sind die chemischen Verschiebungen der Alkylspirofluorenindazole, die außergewöhnlich stark vom typischen Alkylprotonen- bzw. Aromatenbereich abgesetzt erscheinen, aufgeführt. Durch die senkrecht aufeinander stehenden Ringsysteme werden die Signale der 1,3-Protonen und des 4'-Protons nach höherem Feld verschoben. Besonders extrem wirkt sich der Anisotropieeffekt auf die Lage der Methylprotonen in 4'-Stellung von 18n und 18o sowie auf diejenige der 1-Methylprotonen in 18a aus: Gegenüber der normalen Absorption der Methylgruppe im Toluol bei $\delta = 2,3\text{ppm}$ sind die entsprechenden Signale um 0,72 (18n), 0,76 (18o) und 0,98ppm (18a) nach höherem Feld verschoben (s. Abb. 22). Die gegenüber den Resonanzsignalen der Protonen in 4.5-Stellung des Fluorenylrestes ($\delta = 7,6\text{--}7,9\text{ppm}$) weiter nach niederem Feld verschobenen 7'-Protonensignale erklären sich aus dem Anisotropie- und Substituenteneffekt der N=N-Doppelbindung. Entsprechend werden die Methylgruppen in dieser Stellung in 18n und 18o um 0,65 bzw. 0,66ppm nach niederem Feld verschoben. Für die Signale der weiter entfernt stehenden tert.-Butylgruppen in 2- bzw. 3-Stellung im Fluorenylrest der Verbindungen 18b und 18c sind gegenüber den Methylverbindungen nur geringfügige Verschiebungen zu verzeichnen.

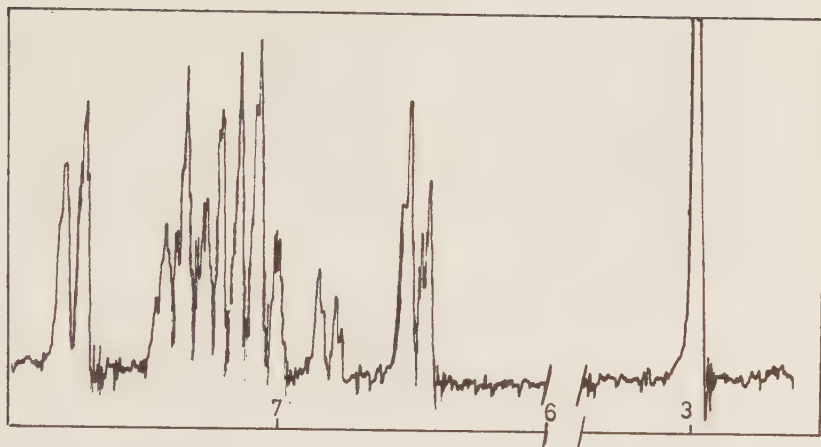


Abb. 21 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 7'-Methyl-spiro-[fluoren-9,3'-indazol] (18m) (in CCl_4).

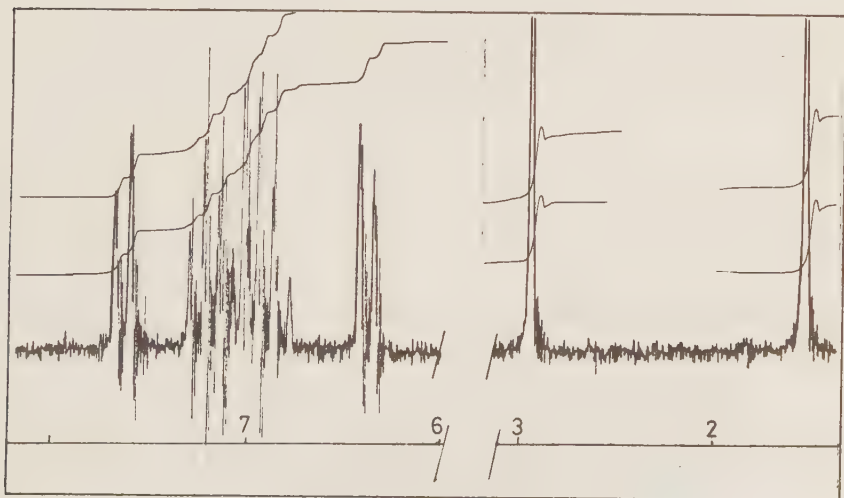


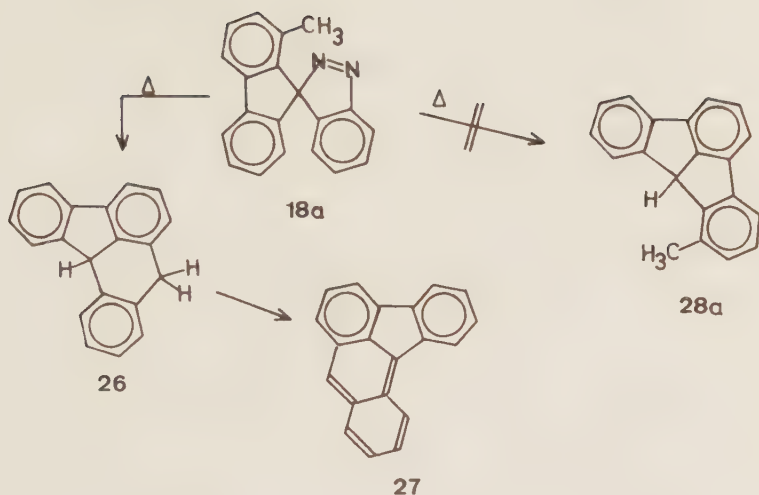
Abb. 22 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 4'.7'-Dimethyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18o) (in CDCl_3).

3.2.6 Thermo- und Photolyse der Alkyl-spirofluorenindazole

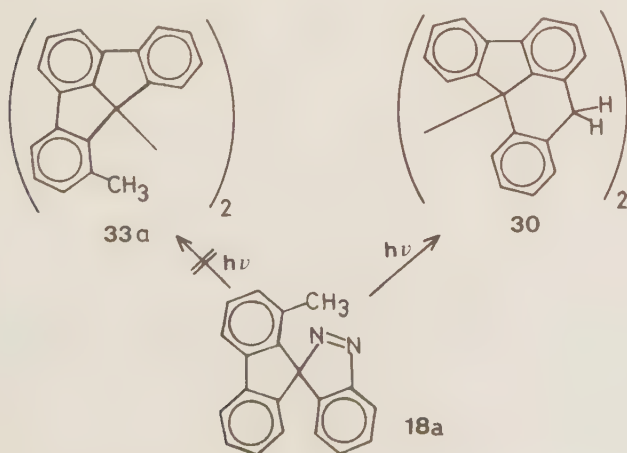
Die Thermolyse der Alkyl-spirofluorenindazole wurde in o-Dichlorbenzol unter Stickstoffatmosphäre bei 200°C vorgenommen. Beim Aufarbeiten der dabei erhaltenen Reaktionsgemische konnten zunächst meist in Benzol schwerlösliche Verbindungen ausgefällt und abgetrennt werden. Die Isolierung der einzelnen Produkte erfolgte dann auf chromatographischem Wege.

Die Thermolyse der 1-Methylverbindung 18a ergab ein kompliziert zusammengesetztes Reaktionsgemisch. Als Hauptprodukt konnte eine in feinen, orangefarbenen Nadelchen kristallisierende Verbindung isoliert werden, die im ^1H -NMR-Spektrum keine Methyl- oder Methylenprotonensignale, sondern nur Aromatensignale ($\delta = 6,2\text{--}7,8\text{ppm}$) erkennen ließ. Das Massenspektrum zeigte einen Molpeak bei $m/e = 252$, aber keine Fragmentpeaks bei $m/e = M^+ - \text{CH}_3$. Entsprechend der Elementaranalyse sollte eine Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ vorliegen, die bei der Indazolfragmentierung aus einer Reaktion hervorgegangen sein mußte, bei der die Methylgruppe miteinbezogen war. Der Schmelzpunkt von 145°C und letztlich das Elektronenspektrum (256 (4.79), 308 (3.91), 346 (3.43), 363 (3.68), 224 (3.9) nm (lg ϵ)⁹¹⁾ zeigten, daß die Verbindung identisch mit dem bekannten Benzo[j]fluoranthren war. Demnach haben die bei der Thermolyse aus 18a unter N_2 -Abspaltung gebildeten radikalischen Zwischenstufen offenbar primär die Methylgruppe intramolekular angegriffen. Die dabei zu erwartende Zwischenstufe 26, die nicht isoliert werden konnte, wird dann zu 27 dehydriert. Dieses Ergebnis ist deshalb auch erwähnenswert, weil die Synthese des 2.3-Benzo-fluoranthens nach anderen beschriebenen Verfahren entweder erfolglos⁹²⁾ oder mit sehr niedrigen Ausbeuten verlief⁹³⁾.

Bei der Chromatographie konnte in geringem Ausmaß weiterhin eine schwerlösliche Verbindung erhalten werden, deren Struktur aber noch nicht aufgeklärt werden konnte.

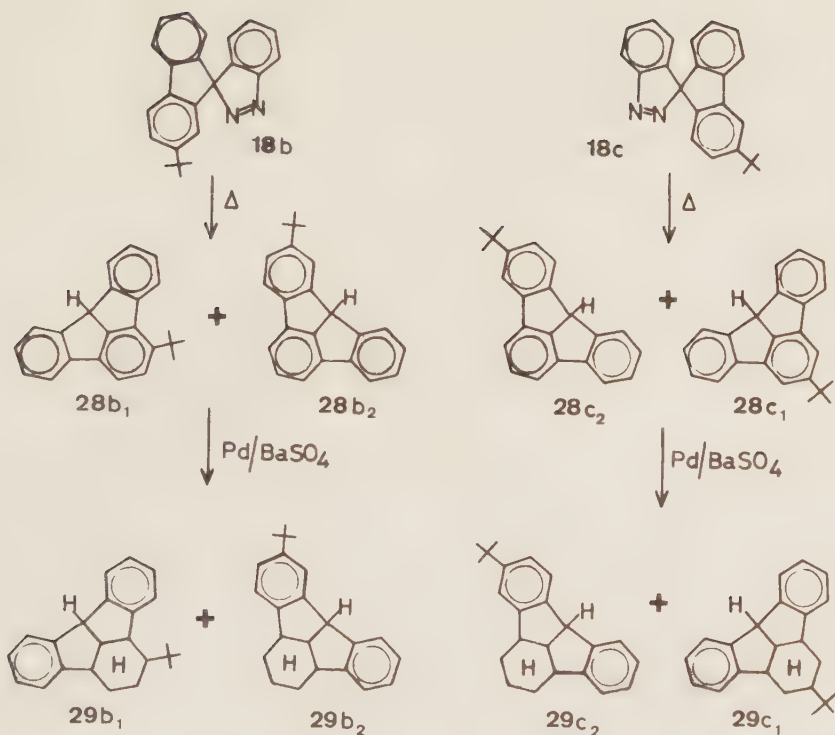


Auf die intermediäre Bildung der Verbindung 26 weist die Isolierung des entsprechenden Dimeren 30 beim Aufarbeiten des Photolyseprodukts von 18a in Benzol hin, welches hier als Hauptprodukt anfällt. Die Struktur der in CCl_4 gut löslichen Verbindung 30 geht aus den spektralen Daten hervor.

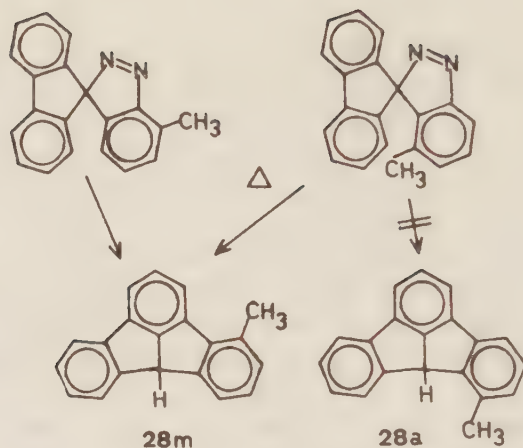


Das hochaufgelöste Massenspektrum zeigt den Molpeak bei $m/e = 506$ und keine Fragmentpeaks M^+-CH_3 bzw. $M^+/2-CH_3$, die auf das Dimere des 7-Methyl-7bH-indeno[1.2.3-j,k]-fluorenyls 33a mit gleichem Molgewicht ($M = 506$) hinweisen könnten. Das als Diastereomerengemisch vorliegende Dimere des Dihydro-benzofluoranthenyls weist im 1H -NMR-Spektrum für die nichtäquivalenten Methylenprotonen typische AB-Systeme auf, wobei jeweils ein Dublett bei $\delta = 2,78$ für die exo- und bei $\delta = 2,92$ für die endo-ständigen Protonen mit der Kopplungskonstanten $J = 8Hz$ zu erkennen ist.

Die Thermolyse der tert.-Butyl-spirofluorenindazole 18b und 18c führte dagegen zu den gewünschten tert.-Butyl-substituierten Indenofluorenen 28b_{1,2} und 28c_{1,2}. Während das Produktverhältnis der Verbindungen 28c₁ und 28c₂ 1,2:1 beträgt, erfolgte der Ringschluß im Gemisch 28b₁ und 28b₂ trotz der sterischen Abschirmung durch die tert.-Butylgruppe in 2-Stellung bevorzugt zum 1-tert.-Butyl-indenofluoren 28b₁, während 6-tert.-Butyl-indenofluoren nur mit geringerer Ausbeute anfiel. Bei der Thermolyse konnten weiterhin Gemische der 7b,7b'-dimeren Verbindungen isoliert werden, die in farblosen Büscheln auskristallisierten. Das Ausbeuteverhältnis der isomeren tert.-Butylfluoradene wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Im Gemisch 28c₁, 28c₂ finden sich neben den Aromatensignalen bei $\delta = 7,0-7,66$ und dem Signal der aciden Protonen in 7b-Stellung bei $\delta = 4,93$ zwei tert.-Butyl-Protonensignale bei $\delta = 1,4$ und $1,32$ mit einem Intensitätsverhältnis 1,2:1. Die Zuordnung der tert.-Butylgruppen gelang durch katalytische Hydrierung der gespannten Benzolringe (s. Abschn. 3.2.10) in den Verbindungen 28c₁ und 28c₂. Das intensitätsstärkere tert.-Butyl-Signal verschiebt sich dabei im 1H -NMR-Spektrum um 0,58ppm nach höherem Feld. Sie muß sich demnach in 2-Stellung befinden (28c₁ $\rightarrow$ 29c₁). Das intensitätsschwächere Resonanzsignal der tert.-Butylgruppe in 5-Stellung verschiebt sich dagegen bei der Hydrierung nur um 0,05ppm.



Im Gemisch 28b₁, 28b₂ befinden sich neben den Aromatensignalen bei $\delta = 6,92\text{--}7,96$ und den aciden Protonen bei $\delta = 4,92$ (4,82) die tert.-Butylgruppen bei $\delta = 1,5$ und 1,29 in einem Intensitätsverhältnis von 3,5:1, entsprechend einem Ausbeuteverhältnis von 78%:22%. Im hydrierten Gemisch (29b₁/29b₂) verändert sich die Lage des intensitätsschwächeren Signals ($\delta = 1,3\text{ppm}$) praktisch nicht, weshalb bei der in geringerer Ausbeute anfallenden Verbindung sich demzufolge die tert.-Butylgruppe in 6-Stellung befinden muß. Das intensitätsstärkere, tert.-Butyl-Signal zeigt demgegenüber eine Verschiebung von 0,29ppm nach höherem Feld.



Zur Darstellung eines in 1-Stellung substituierten Alkylfluoradens konzentrierten wir uns auf die Thermolyse von im Indazolsystem substituierten Spirofluorenindazolen. Bei der Thermolyse des Gemischs 13m, 18n konnte bei der Chromatographie nur ein Fluoradenderivat 28m gewonnen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 23) ist neben dem Aromatenmultiplett bei $\delta = 7,0\text{--}7,7$ und dem Signal eines aciden Protons bei $\delta = 5,2$ nur ein Methylprotonensignal bei $\delta = 2,60\text{ppm}$ zu erkennen. Der Thermolyseversuch wurde mit dem 7'-Methyl-(13m) und dem 4'-Methyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18n) getrennt wiederholt, wobei in beiden Fällen wieder das gleiche Methylindenofluoren in farblosen Kristallen erhalten werden konnte. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß bei der Thermolyse beider Verbindungen ein gemeinsames Zwischenprodukt durchlaufen wird (s. Abschn. 3.2.7).

Zur Struktursicherung des Methylindenofluorens 28m wurde zunächst die durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid erhaltene 7b-Brom-(32m) in die 7b-Methoxyverbindung 33m überführt. Die Untersuchung mit Shift-Reagenzien ergab jedoch keine merklichen Verschiebungen im NMR-Spektrum. Die Struktur von 28m konnte durch einen Vergleich mit dem NMR-Spektrum der im Folgenden beschriebenen Dimethylverbindung 28o gesichert werden.

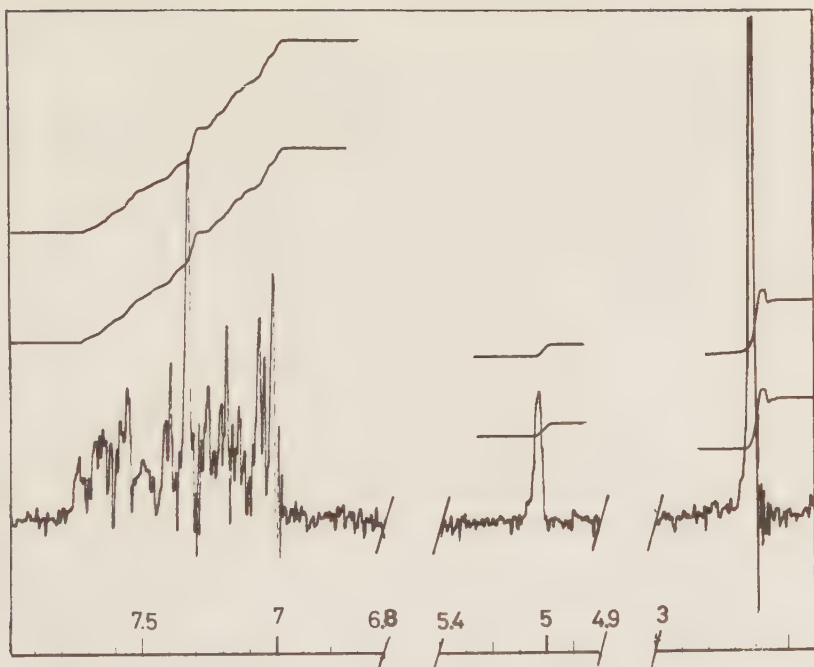
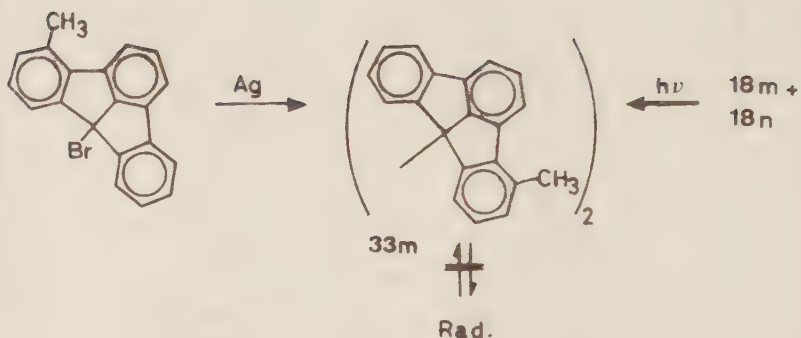


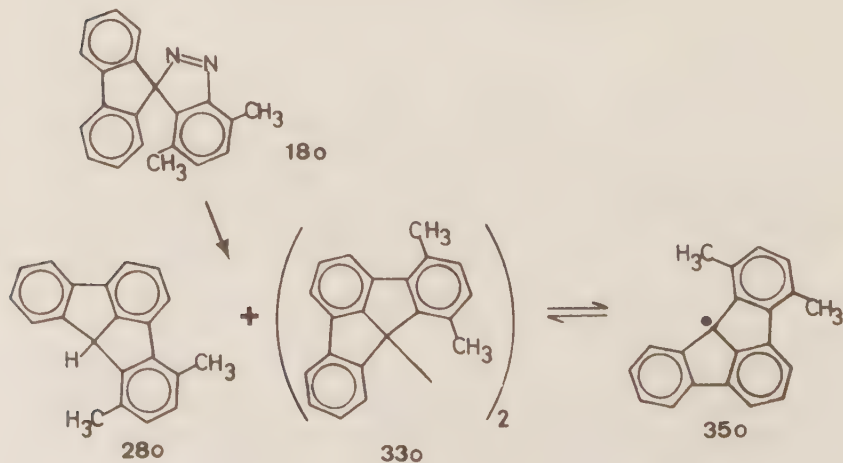
Abb. 23 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 4-Methyl-7bH-indeno [1.2.3-j,k]fluoren (28m) (in CDCl_3).

Im Alkylprotonenbereich des ^1H -NMR-Spektrums der Dimethylverbindung 28o (s. Abb. 24) sind zwei Signale bei $\delta = 2,6$ und $2,73\text{ppm}$ zu erkennen. Das Signal bei tieferem Feld kann der Methylgruppe in 7-Stellung zugeordnet werden, da sie sich (ungefähr in der Ebene) näher zum gegenüberliegenden Benzolring befindet als die Methylgruppe in 4-Stellung. Das Protonensignal der Methylgruppe in 4-Stellung stimmt mit der Signallage der Methylgruppe im Spektrum von 28m überein.

Aus einer benzolischen Lösung der 7b-Bromverbindung 32m konnte weiterhin mit Molekularsilber unter Inertgas kein Radikal, dagegen aber die dimere Verbindung 33m erhalten werden (s. Abschn. 3.2.11).



Auch dieser Befund spricht für die in 4-Stellung substituierte Verbindung **28m**. Für die dimere Verbindung **33m** konnte im hochaufgelösten Massenspektrum der Molpeak bei $m/e = 506$ (M^+) und der $M^+/2$ -Fragmentpeak bei $m/e = 253$ mit einem Intensitätsverhältnis von 1:12 bei 250°C gefunden werden. Diese Verbindung konnte auch bei einer Photofragmentierung des Gemisches **18m**, **18n** isoliert werden. In der leicht rötlich gefärbten Versuchslösung konnte aber auch hier keine ESR-Aktivität nachgewiesen werden.



Die Thermolyse von 4'.7'-Dimethyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] 180 war nun deshalb besonders interessant, weil hier unausweichlich ein in 7-Stellung substituiertes Indenofluoren anfallen mußte. Sowohl bei der Thermolyse der Verbindung 180 als auch bei der anschließenden Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte eine starke Rotverfärbung der Lösung beobachtet werden. Sie trat besonders dann hervor, wenn bei den Versuchen, das Dimere auszufällen, die Mischung verdünnt wurde. Der Verdacht, daß neben der Bildung des 4.7-Dimethyl-indenofluorens 280 die dimere Verbindung 330 in das freie Radikal 350 zerfällt, bestätigte sich. Durch vorsichtiges Einengen der benzolischen Lösung gelang es, das leicht rötlich verfärbte Dimere 330 durch Ausfällen von den anderen Reaktionspartnern als schwerlösliche Verbindung zu trennen. Im hochaufgelösten Massenspektrum konnte der Molpeak bei $m/e = 534$ und neben dem (M^+-CH_3) - ein intensiver $M^+/2$ -Fragmentpeak bei $m/e = 267$ beobachtet werden.

Beim Erhitzen einer Probe des Dimeren 330 in absolutem Benzol unter Argonatmosphäre konnte eine temperaturabhängige intensive Rotfärbung festgestellt werden. Durch Aufnahme des ESR-Spektrums konnte letztlich das im Gleichgewicht mit dem Dimeren befindliche 4.7-Dimethyl-indenofluorenyl-Radikal nachgewiesen werden (s. Abschn. 3.2.11). Gegenüber Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid verhielt sich das Radikal erstaunlich inert.

Abweichend von den anderen Alkyl-indenofluorenderivaten, die in farblosen Kristallen erhalten werden konnten, verfärbten sich die bei der Thermolyse von 180 anfallenden farblosen Kristalle des 4.7-Dimethyl-indenofluorens 280 sehr bald rötlich. Das im Gleichgewicht mit 350 stehende Dimere konnte dann auch durch Entladung des Anions 340 mit $K_3[Fe(CN)_6]$ erhalten werden. Das Dimere blieb beim Einengen immer rötlich gefärbt, weshalb ein beträchtlicher Anteil an freiem Radikal auch in fester Form angenommen wurde.

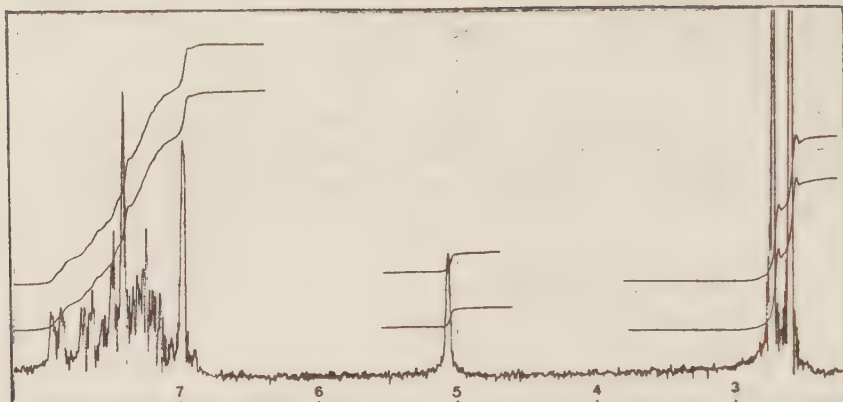
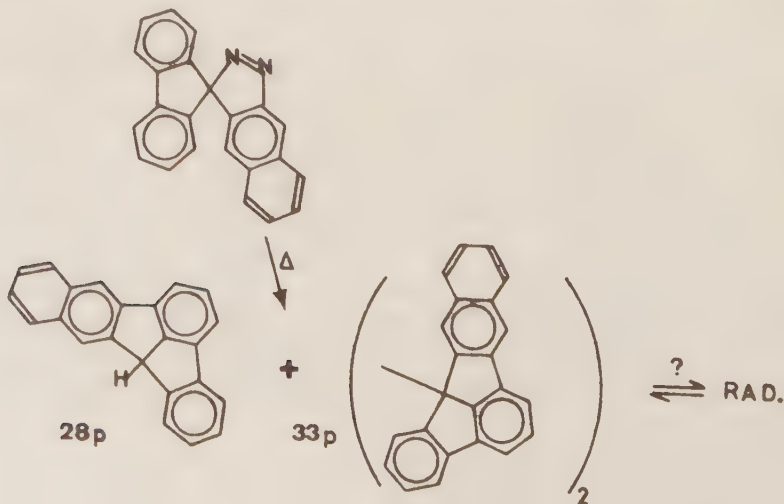


Abb. 24 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 4,7-Dimethyl-indeno[1.2.3-j,k]fluoren (28o) (in CCl_4).

Die Thermolyse von Benzo-spiro[fluoren-9,3'-indazol] 18p führt zum Benzo[g]indenofluoren (28p) und dem Dimeren 33p, die durch Säulenchromatographie getrennt wurden. Dieses Beispiel zeigt die relativ leichte Zugänglichkeit von Benzoanellierten Verbindungen dieses Typs und war wegen der Fragestellung nach einer weiteren Stabilisierung der radikalischen Stufe durch Benzoanellierung ohne eine weitere Zunahme sterischer Effekte von Interesse (s. Abschn. 3.2.11).

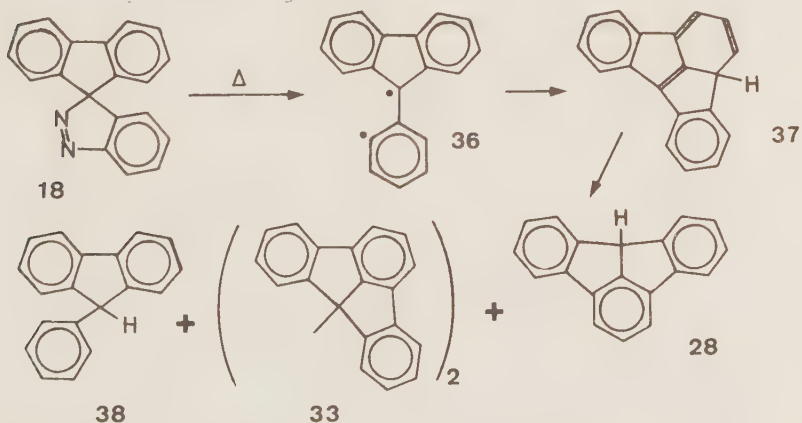
Die Strukturen der Verbindungen 28p und 33p wurden auch hier durch die spektralen Daten und die Elementaranalyse gesichert.



3.2.7 Zum regioselektiven Verlauf der Indazol-fragmentierung

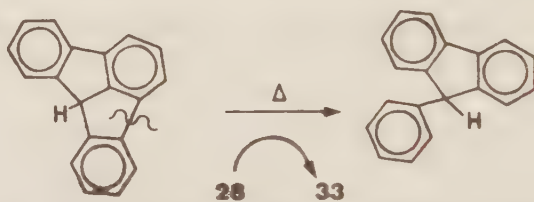
Der bei der Fragmentierung der Alkylspirofluorenindazole beobachtete Reaktionsverlauf sowie die Ergebnisse der im Abschnitt 3.2.8 beschriebenen Untersuchung über die regioselektive Fragmentierung der Indazole 28e-i, lassen bestimmte Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion zu, weshalb in diesem Abschnitt auf diesen eingegangen werden soll.

Der bei der Thermo- und Photolyse beschrittene Reaktionsweg kann alternativ als ein über mehrere Teilschritte verlaufender Synchron- oder Asynchronprozess beschrieben werden. In Anlehnung an die Photolysereaktionen von Pyrazoleninen ^{94,95)} kann die N_2 -Abspaltung aus Indazolen als asynchroner Prozess formuliert werden, wie es auch G.Baum, R.Bernhard und H.Shechter ausführten ³⁰⁾. Zur Begründung eines Diradikalprozesses wurde von diesen Autoren das Auftreten bestimmter Nebenprodukte angeführt.



So sollte die Bildung von 9-Phenylfluoren (38) ein Indiz für den radikalischen Verlauf (s. Formelbild) über 36 sein ³⁰⁾, wobei dieses in einer H-Abstraktionsreaktion mit dem Lösungsmittel, mit 37 oder 28 zu 38 und 33 reagiert. Als Begründung für eine asynchrone Bildung der Verbin-

dung 28 ist das Auftreten von 33 und 38 aber nicht ausreichend, da diese Verbindungen auch Folgeprodukte sein können, die aus einem radikalischen Zerfall des hochgespannten Fluoradens entstehen können. Dies zeigten Versuche, ein orthoüberbrücktes Triarylmethan durch Erhitzen von 28 in Substanz und in Lösung über seinen Schmelzpunkt zu erhalten. Dabei konnten anschließend NMR-spektroskopisch erhebliche Mengen 9-Phenylfluoren 38 und Difluoraden 33 festgestellt werden, die auf folgendem Wege entstehen können.



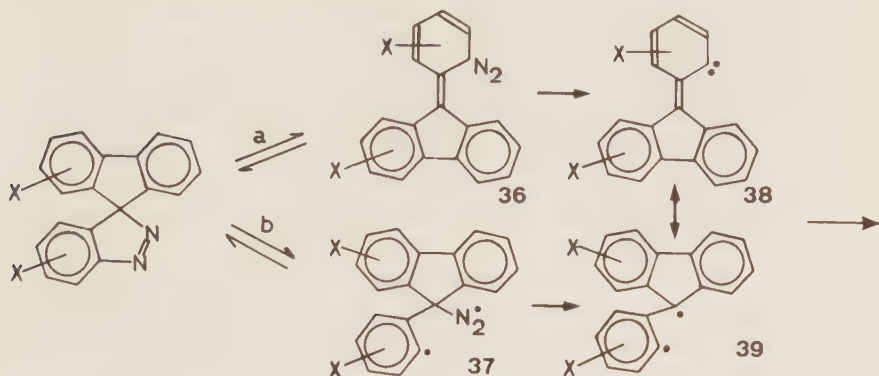
Erst die Versuche, radikalische Zwischenstufen direkt aus dem Zerfall von 18 abzufangen und ESR-spektroskopische Messungen bei tiefen Temperaturen machten einen asynchronen Verlauf der Reaktion wahrscheinlich. So konnte beim Bestrahlen von 3H-Indazolen bei 77°K ein Triplettediradikal ESR-spektroskopisch nachgewiesen und bei 203°K mit Butadien abgefangen werden⁹⁶⁾.

Entsprechend diesen Ergebnissen soll im Folgenden der regioselektive Verlauf bei der Photo- und Thermolyse der substituierten Spirofluorenindazole auf der Basis eines asynchronen Reaktionsverlaufs diskutiert werden.

Der erste Schritt zur N₂-Abspaltung kann alternativ über den Weg a oder b durch eine elektrocyclische oder radikalische Ringöffnung zu den Zwischenverbindungen 36 bzw. 37 führen.

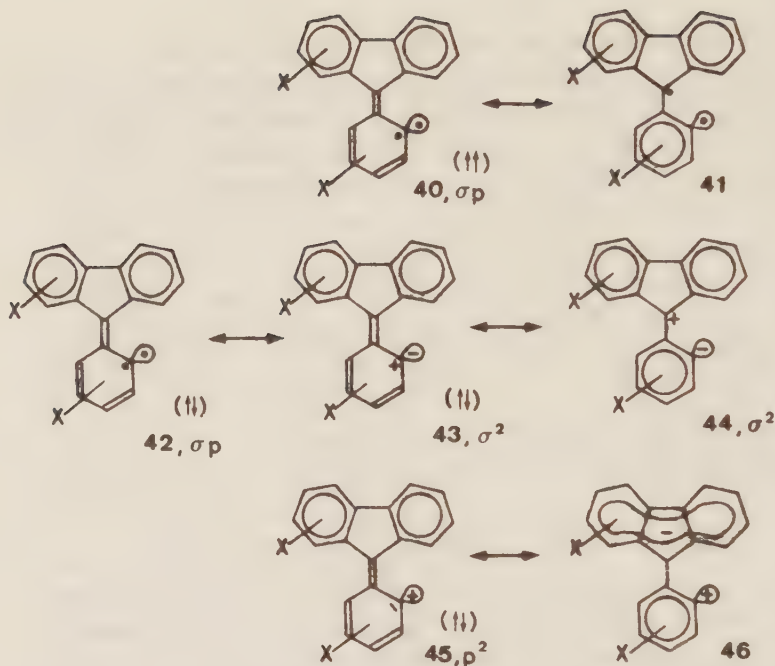
Obwohl die meisten Spirofluorenindazole intensiv gefärbt sind, konnten in Substanz IR- und in Lösung UV/VIS-spektroskopisch bei längerem Bestrahlen und beim langsamen Erwärmen bis 80°C keine mit den Spiroindazolen im Gleichgewicht (entsprechend Weg a) stehende Diazoverbindungen 36

nachgewiesen werden. Worauf die charakteristische Verfärbung der Verbindungen 18a-o im kristallinen Zustand beruht, konnte noch nicht festgestellt werden. (Lediglich die Verbindung 18p behält beim Auflösen der Kristalle die violette Farbe bei ($\lambda_{\max} = 524\text{nm}$, $\lg \epsilon = 4.34$).)



Die N_2 -Abspaltung aus 36 bzw. 37 führt zum Carben 38 bzw. dem Diradikal 39. Beide Wege sind zur Erklärung der N_2 -Abspaltung aus ähnlichen Des-benzoverbindungen, den Pyrazoleninen, herangezogen worden ^{30,96-102}).

Da die Spirofluorenindazole aus den als Carbenquelle dienenden 9-Diazofluorenen dargestellt wurden, kann hier die N_2 -Abspaltung über Weg a oder b als eine Carbenübertragungsreaktion vom Fluorenyliden- zum o-Fluorenyliden-cyclohexadienyliden-System vom Typ 38 angesehen werden (39 kann durch Elektronenpaarung in 38 übergehen). Die Eigenschaften des 2-bindigen Kohlenstoffatoms im Fluorenyliden liegen dabei im o-Fluorenyliden-cyclohexadienyliden verändert vor. Formal können für 38 bzw. 39 folgende Elektronenkonfigurationen 40-46 als Triplett- (σp) und Singulett- (σp) -Zustände mit den Resonanzstrukturen p^2 und σ^2 angegeben werden.



Während nach Hoffmann ^{103,104)} bei einer Energiedifferenz der Orbitale des nichtlinearen Carbens im Fluorenyliden von $E_p - E_\sigma = 0,13$ eV ein Triplet als Grundzustand vorausgesagt wird, sollte beim Cyclohexadienyliden mit einer Energiedifferenz von ungefähr $\Delta E \approx 1,4$ eV ¹⁰⁵⁾ vom Tripletzustand der angeregte p^2 -Singulettzustand (45,46) leicht erreichbar sein. Dieser Übergang kann durch anionenstabilisierende Effekte und elektronenanziehende Substituenten unterstützt werden. Bei kleinen Energieunterschieden zwischen den Triplet- und Singulettzuständen kann der Übergang außerdem temperaturabhängig werden ¹⁰⁶⁾, weshalb der bei tiefen Temperaturen gemessene Tripletzustand nicht repräsentativ für die Spinnultiplizität dieser Carbene bei Raumtemperatur oder bei den hohen Reaktionstemperaturen ist.

Schon in der Cycloalkencarbenreihe Fluoren, Inden und

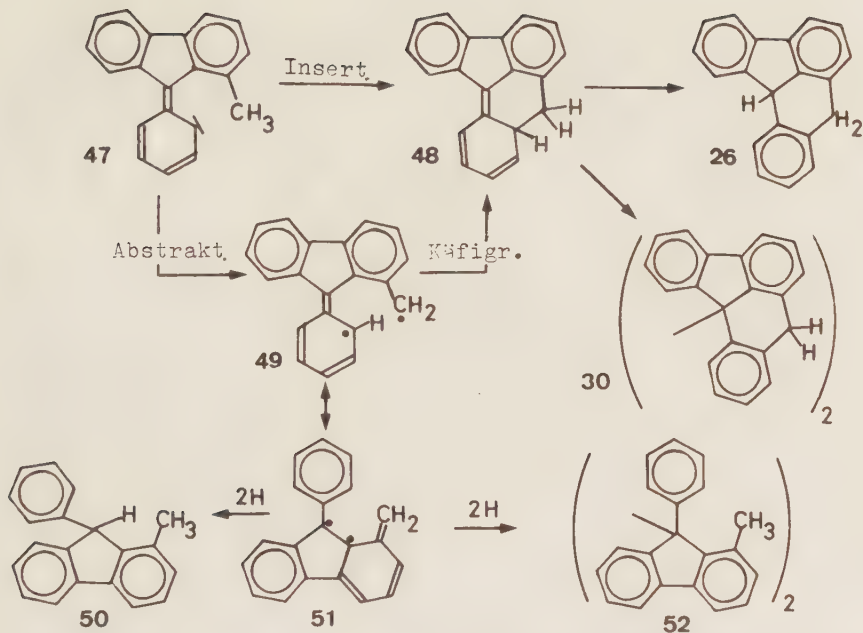
Cyclopentadien ergibt sich ein zunehmender Anteil des p^2 -Singulettzustandes, bei dem der Fünfring aromatisch wird und der elektrophile Charakter vorherrscht ¹⁰⁵). Der aus der Nullfeldaufspaltung von ESR-Triplettspektren erhaltene D-Parameter ist mit den pK_a -Werten grob korrelierbar ¹⁰⁵). Mit abnehmendem pK_a -Wert wird ein gleichermaßen abnehmender D-Parameter und eine zunehmende Stabilisierung ionischer Grenzstrukturen beobachtet. Für die Carbenzwischenstufe vom Typ des o-Fluorenyliden-cyclohexadienylidens bedeutet dies, daß die dipolaren Singulett-Grenzstrukturen 45, 46 dann stärker stabilisiert vorliegen, wenn der pK_a -Wert vom 9-Phenylfluoren z.B. durch Substituenten X besonders klein wird. Der Übergang des 6-Ringes in den aromatischen Zustand ist bei einer Übernahme der negativen Ladung durch den Fluorenylrest erleichtert.

Zur Erklärung des regioselektiven Reaktionsverlaufs der Alkylspiroverbindungen bei der Thermo- und Photolyse wird nun angenommen, daß in einer intramolekularen Reaktion des dipolaren p^2 -Singulettzustandes das Produktverhältnis durch unterschiedliche Elektronendichten in den angegriffenen Positionen und Übergangszuständen bestimmt wird. Wahrscheinlich sind deshalb die Spinmultiplizitäten der Zustände, aus denen die Edukte zerfallen, schon bereits vorwiegend angeregte Singulettzustände. Bei z.B. durch X monosubstituiertem Fluorenylrest greifen dann die 1.8-Positionen mit unterschiedlicher nukleophiler Kraft das Carbenkohlenstoffatom an. Wird dagegen von Triplettzuständen der Strukturen 40, 41 ausgegangen, so hat das delokalisierbare Elektron entsprechend großen Kopplungskonstanten im ESR-Spektrum vom 9-Phenylfluorenyl - übereinstimmend mit den Rechnungen nach EHMO-Verfahren ¹⁰⁷) - in den 1.8-Positionen endliche Spindichten; eine Kopplung mit dem σ -Elektron des Phenylrestes kann aber erst nach einer Spininversion (intersystem crossing) zum Singulettzustand zustande kommen. Bei einer Reaktion stabilisierter Triplett-diradikale käme es demnach

nicht zu einem regioselektiven Verlauf, sondern - wie es bei radikalischen Phenylierungen substituierter Aromaten beobachtet wird ^{108,109}) - eher zu einem wahllosen Angriff des Fluorenylrestes durch das reaktive Phenylradikal.

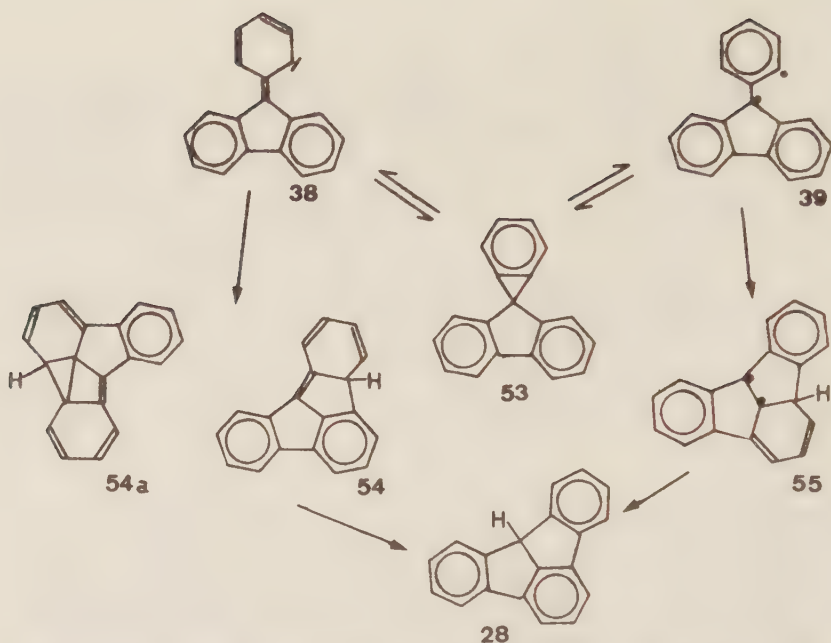
Während man von Radikalanionen weiß, daß Alkylgruppen auf die Elektronendichteverteilung von geladenen Teilchen Einfluß nehmen können ¹¹⁰), wird in Neutralradikalen durch Alkylgruppen kaum etwas verändert. Dies könnte die bevorzugte intramolekulare Reaktion des Carbenkohlenstoffatoms mit der substituierten Seite des Fluorens im 2-(2'-tert.-Butyl)fluorenyliden-cyclohexadienylidens erklären, wenn die dipolare Grenzstruktur 45 einen überwiegenden Anteil bei einem elektrophilen Angriff hat.

Für die übrigen Spirofluorenindazole ergeben sich folgende Überlegungen: Für die selektive intramolekulare Reaktion des 2-(1'-Methyl)fluorenyliden-cyclohexadienylidens 47 mit der 1'-Methylgruppe können sowohl bindungsenergetische ($C_6H_5-H, D = 102$, $C_6H_5-CH_2-H, D = 98$ kcal/mol) als auch stereochemische Gründe herangezogen werden (s.u.), wobei eine Insertions- oder Abstraktionsreaktion vorliegen kann (s.folgendes Reaktionsschema). Eine Selektivitätserhöhung bei Einschiebungsreaktionen, die von Singulettcarbenen ausgehen, wurde auf die Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Übergangszustand zurückgeführt ¹¹¹). Die Bildung des Produkts 48 in Lösung braucht aber nicht unbedingt auf einem Singulettzustand zu beruhen. Durch H-Abstraktion primär gebildete Radikalpaare können in Lösungsmittelkäfigen zusammengehalten werden und ebenfalls nur zum Produkt 48 rekombinieren, wobei nach anschließender Wasserstoffverschiebung 26 entsteht. Im Allgemeinen sollte aber ein über Radikalpaare laufender 2-Schritt-Mechanismus zu unterschiedlichsten Produkten wie 1-Methyl-9-phenylfluoren 50 und Dimeren wie 52 führen, die nicht isoliert wurden. Bei der Photolyse konnte lediglich die dimere Verbindung 30 erhalten werden.



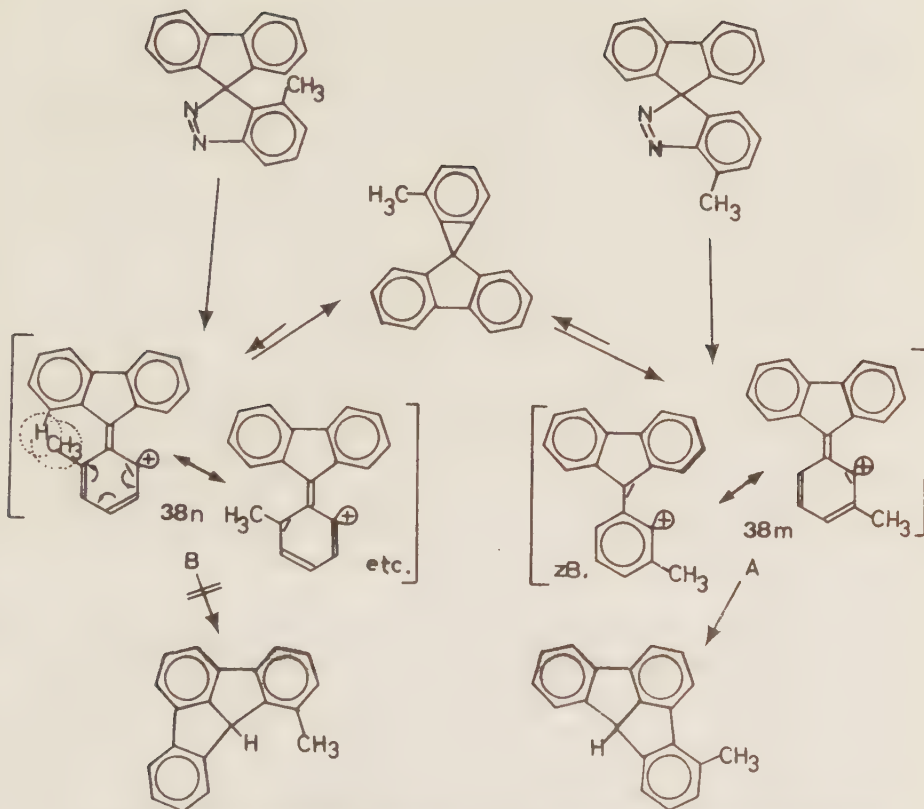
Schon diese Befunde sprechen dafür, daß das primär entstehende Diradikal oder Carben sich zunächst intramolekular durch eine andere Reaktion stabilisiert.

Das Thermo- und Photolyseergebnis der Verbindungen 18m, 18n zeigt nun - da nur ein Methylinindenofluorenisomeres entsteht -, daß die Reaktion nicht direkt zur Ausbildung von neuen 5- oder 6-Ringen führen kann, sondern reversibel zunächst ein gemeinsames Zwischenprodukt 53 gebildet wird, indem das Diradikal 39 durch eine 1.3-Rekombination bzw. das Carben 38 durch intramolekulare Cycloaddition zum Biphenylen-benzo-cyclopropan 53 reagiert.

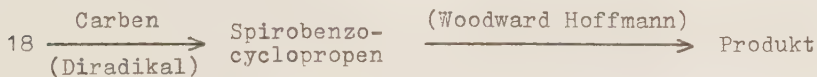


Bei reversibler Ringöffnung des Dreiringes kann nun der weitere Verlauf der Reaktion speziell bei der Methyl-substituierten Verbindung nur von dem Carben **38** ausgehend erfolgen, das die Methylgruppe in 3-Stellung im Phenylrest trägt. Andernfalls sollten sonst bei der anschließenden Reaktion zu **54** 2 Methylisomere **28a**, **28m** entstehen. Als Gründe hierfür können eine besondere Stabilisierung des dipolaren p^2 -Singulettzustandes durch die ortho-ständige Methylgruppe (im Vergleich zur meta-Ständigen), sowie die Ausbildung eines sterisch günstigeren Übergangszustandes (ausgehend von A) angeführt werden (s.folgendes Reaktionsschema).

Aufgrund der Ergebnisse des regioselektiven Verlaufs der Indazolfragmentierung der in 2-Stellung substituierten Spiroverbindungen (s.Abschn.3.2.8) geben wir einer Formulierung des Mechanismus über eine Insertionsreaktion (**38** zu **54**) den Vorzug gegenüber einer Additionsreaktion zum gespannten **54a** oder einem radikalischen Verlauf (**39** zu **55**).



Bei bevorzugtem Durchlaufen der Benzocyclopropen-Zwischenstufe 53 kann die weitere Reaktion alternativ auch über einen Synchronprozess erfolgen, wobei in einer konzertierten sigmatropen Verschiebung eine Ringerweiterung zum 5-Ring stattfinden kann.



Da für das vorliegende System eine Inversion sowie ein antarafacialer Verlauf bei einer 1.3-Alkylverschiebung sterisch nicht begünstigt ist, wäre hier eine sigmatrope Verschiebung nur über angeregte Zustände suprafacial denkbar. Der Einfluß polarer Substituenten auf die Aktivierungsparameter sigmatroper Reaktionen und damit auf den Reaktionsweg wurde durch Anwendung eines Konfigurationswechselwirkungsverfahrens theoretisch beschrieben¹¹³⁾.

Aufgrund der Stereochemie der Reaktion kann zugunsten des synchronen Verlaufs aber auch hier keine Entscheidung getroffen werden. Immerhin wurden für die meisten Diradikale im Singulettzustand durch Berechnungen auch keine signifikanten Minima in Potentialenergiehyperflächen gefunden, sofern nicht eine Elektronenpaarbildung mit zwitterionischem Charakter (durch Substituenten induziert) vorliegt¹¹⁴⁾. Eine Untersuchung über entsprechende CIDNP-Experimente wäre hier von besonderem Interesse.

Spirobenzocyclopropene vom Typ 53 konnten bisher noch nicht isoliert werden. Lediglich 1.1-Dimethyl-¹¹⁵⁾ und 1-Methyl-, 1-Methoxy- bzw. Methoxycarbonylbenzocyclopropene⁹⁶⁾ wurden als äußerst instabile Verbindungen bekannt. Vermutungen, daß wegen der hohen Spannung, die mit 45,5 kcal/mol die des Cyclopropanringes übertrifft, der Dreiring nicht in der Benzolebene liegt und darüber hinaus entsprechend dem Dehydrobenzol¹¹⁶⁾ eine Bindungsalternanz im anellierten Benzolring des Benzocyclopropens auftritt¹¹⁷⁾, konnten noch nicht bestätigt werden.

3.2.8 Untersuchung über die Regioselektivität bei der Thermolyse der substituierten Spirofluorenindazole 18e-18i

Die Thermolyse der Spirofluorenindazole 18e-18i wurde wieder bei 200°C in o-Dichlorbenzol unter Inertgas vorgenommen. Vor der sich der Thermolyse anschließenden Auftrennung des aufgearbeiteten Reaktionsgemisches durch Säulenchromatographie wurde zur Bestimmung der Isomerenverhältnisse meist ein NMR-Spektrum aufgenommen. Die Ausbeuteverhältnisse der in racemischen Gemischen vorliegenden Indenofluorene sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt, wobei die Substituentenkonstanten σ mit aufgeführt sind. Sollten die im Abschnitt 3.2.7 angegebenen Zwischenstufen wie polare p^2 -Singulett-Zustände im Reaktionsverlauf eine Rolle spielen, so sollte die Richtung des Prozesses, bei dem eine Ringerweiterung von der postulierten Spirobenzocycloprobenzwischenstufe zu dem im Indenofluoren enthaltenen Pentalensystem stattfindet, gerade durch Substituenten mit starkem mesomerem und induktivem Effekt beeinflusst werden. Selbst bei einem konzertiert verlaufenden Prozess sind solche richtungsweisenden Effekte vorauszusehen ¹¹³⁾.

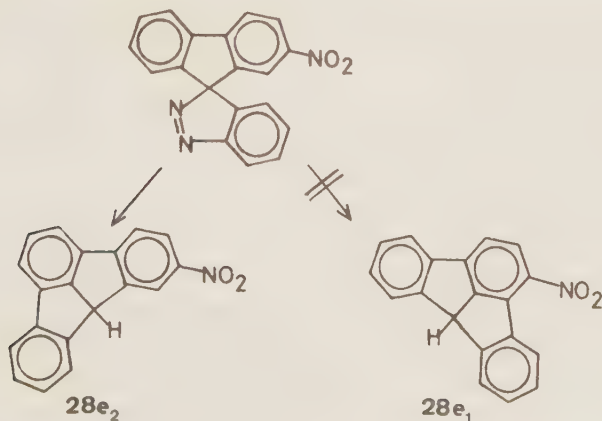


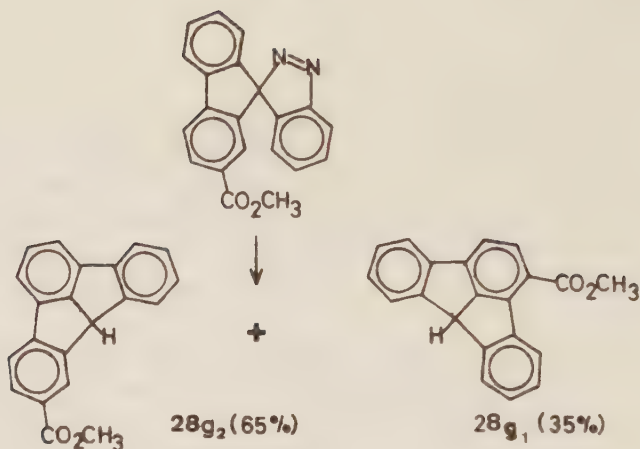
Tabelle 10: Ergebnis der regioselektiven Indazolfragmentierung:

Substituenten- konstanten σ^+	Spiro- fluoren- indazol	-7bH-indeno[1.2.3-jk]fluoren Summenformel	Gesamt- ausbeute %	Ausbeute- verhältnis %	Schmp. [°C]
-0,31	18a	[28a 7-Methyl- C ₂₀ H ₁₄	0	—	—
-0,26	18b	[28b ₂ 6-tert.-Butyl- C ₂₃ H ₂₀ 28b ₁ 1-tert.-Butyl- C ₂₃ H ₂₀	69	22/78	253-5
-0,06	18c	[28c ₂ 5-tert.-Butyl- C ₂₃ H ₂₀ 28c ₁ 2-tert.-Butyl- C ₂₃ H ₂₀	70	46/54	(öl)
0,79	1,27 18e	[28e ₂ 6-Nitro- C ₁₉ H ₁₁ NO ₂ 28e ₁ 1-Nitro- C ₁₉ H ₁₁ NO ₂	27	100/0	193-4
—	18f	[28f 7-Methoxycarbonyl- C ₂₀ H ₁₁ O ₂	13	—	195-8
0,49	0,64 18g	[28g ₂ 6-Methoxycarbonyl- C ₂₀ H ₁₁ O ₂ 28g ₁ 1-Methoxycarbonyl- C ₂₀ H ₁₁ O ₂	65	65/35	115-6 96-7
-0,78	18h	[28h ₂ 6-Methoxy- C ₂₀ H ₁₄ O 28h ₁ 1-Methoxy- C ₂₀ H ₁₄ O	71	35/65	—
0,15	18i	[28i ₂ 6-Brom- C ₁₉ H ₁₁ Br 28i ₁ 1-Brom- C ₁₉ H ₁₁ Br	80	54/46	—
-0,31	18n	[28a 7-Methyl- C ₂₀ H ₁₄ 18m 4-Methyl- C ₂₀ H ₁₄	70	0/100	76-8
—	18o	[28o 4.7-Dimethyl- C ₂₁ H ₁₆	68	—	201-2
—	18p	[28p 5.6-Benzo- C ₂₃ H ₁₄	45	—	178-9

Bei der Thermolyse der racemischen Nitrospiroverbindung 18e ($\sigma^+ = 0,79$, $\sigma^- = 1,27$) konnte am eindeutigsten ein Ergebnis in Richtung auf ein bestimmtes Isomeres beobachtet werden, indem zu 100% das 6-Nitroindenofluoren 28e₂ aber kein (0%) 1-Nitroindenofluoren 28e₁ entstand. Der Ringschluß erfolgte also lediglich zum unsubstituierten Ring hin.

Die Identifizierung erfolgte auf NMR- und IR-spektroskopischem Wege. Im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 28e₂ kann neben dem aciden Proton bei $\delta = 5,12$ und dem Aromatenmultiplett bei $\delta = 7,2 - 7,9$ bei niederem Feld ein Dublett bei $\delta = 8,58$ mit einer Kopplungskonstanten $J = 1,5$ Hz (H-7) und darauffolgend ein Dublett bei $\delta = 8,24$ mit $J = 8$ Hz erkannt werden, das dem Proton in 5-Stellung zugeordnet werden kann. Die isomere Verbindung 28e₁ mit der Nitrogruppe in 1-Stellung weist ein meta-koppelndes Proton nicht auf. Das IR-Spektrum unterscheidet sich vor allem im Finger-Print-Bereich von dem IR-Spektrum der isomeren Verbindung 28e₁, die durch direkte Nitrierung von Indenofluoren mit Cu(NO₃)₂ in Acetanhydrid zugänglich ist⁶⁵). Die Verbindung 28e₂ gibt in DMSO gelöst mit alkoholischer KOH ein gras-grünes Carbanion.

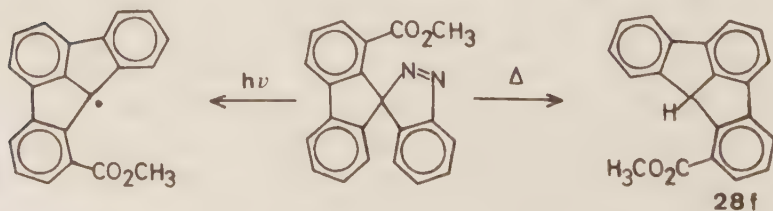
Ein gleicher Effekt konnte bei der Thermolyse der Methoxycarbonylverbindung 18g ($\sigma^+ = 0,49$, $\sigma^- = 0,64$) beobachtet werden, obwohl die Reaktion hier nicht ausschließlich in die Richtung des unsubstituierten Ringes des Fluorenylrestes führt. So konnte NMR-spektroskopisch nach der Thermolyse von 18g ein Gemisch der Isomeren 28g₂ und 28g₁ in einem Ausbeuteverhältnis von 65:35% festgestellt werden. Hierzu wurden die Intensitäten der gespreizten Methylprotonensignale und die Signale der Protonen in 7-Stellung (Verbindung 28g₂) bzw. in 2-Stellung (Verbindung 28g₁) verglichen. Die Integrationsgenauigkeit konnte dabei wesentlich erhöht werden, wenn das Spektrum des Gemisches mit Hilfe des Shiftreagenzes Eu(fod)₃ aufgefächert wurde.



Bestätigt konnte das Ergebnis der Shift-Untersuchung dann letztlich dadurch werden, daß es möglich war, das Gemisch 28g₁, 28g₂ säulenchromatographisch aufzutrennen, da bei Verwendung eines Lösungsmittelgemisches von Benzin-Benzol (8:2) ein ausreichender Unterschied in den R_F-Werten der Verbindungen vorlag.

In DMSO und alkoholischer KOH konnte vom 6-Methoxycarbonyl- ein himmelblaues und vom 1-Methoxycarbonylindeno-fluoren ein kornblumenblaues Carbanion erzeugt werden.

Die Reaktionsmischung bei den Thermolyseversuchen des 1-Methoxycarbonyl-spiro[fluoren-9,3'-indazols] nahm nach kurzer Zeit eine rote und dann eine schwarze Farbe an. Bei der säulenchromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches an Kieselgel mit Benzol konnte nach einem Vorlauf 7-Methoxycarbonylindenofluoren 28f isoliert werden.



28f zeigt im ^1H -NMR Spektrum ein Methylprotonensignal bei $\delta = 3.46$ und das Aromatenmultiplett bei $\delta = 8.0-9.0\text{ppm}$, aber kein abgesetztes Signal für das acide Proton. Wir vermuten, daß Letzteres durch den Anisotropieeffekt der Estergruppe in den Aromatenbereich verschoben ist. Die Konstitution der Verbindung steht mit den anderen spektralen Daten im Einklang. Im MS-Spektrum ist der Molpeak bei $m/e = 298$ und der Fragmentpeak bei $m/e = 239$ ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$) zu beobachten, im IR-Spektrum ist die Carbonylbande bei 1740 cm^{-1} zu erkennen. In DMSO gelöst, konnte mit alkohol. KOH die acide Verbindung in ein tiefrotes Carbanion überführt werden.

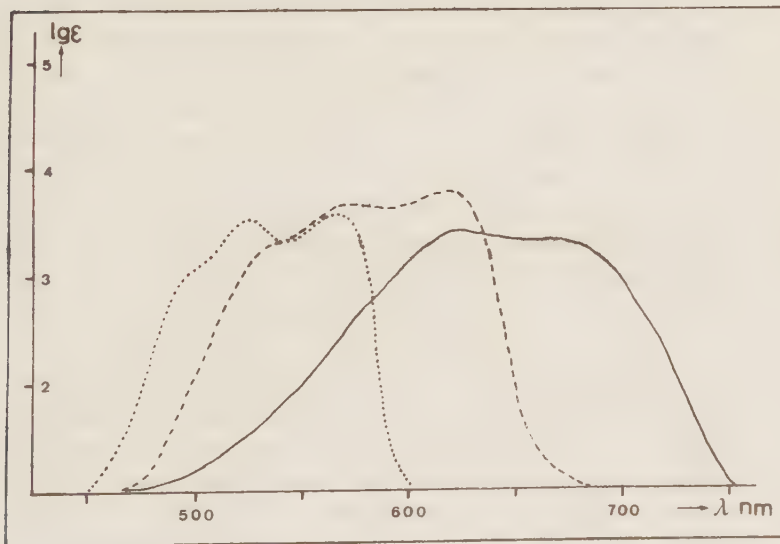


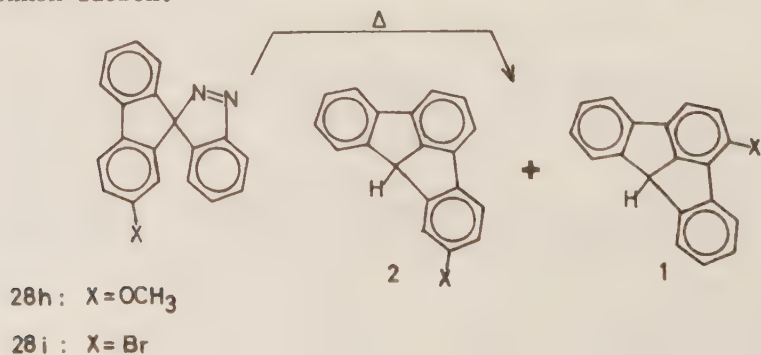
Abb. 25 . Anionenspektren von 28g₁ (—), 28g₂ (---), 28f (....) (in Dimethylsulfoxid/Ethanol/ $10^{-2}\text{m NaOC}_2\text{H}_5$).

Der Vergleich der Carbanionenspektren (s. Abb. 25) der Methoxycarbonylverbindungen 28f, g₁, g₂ zeigt, daß wegen der

hypsochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande des Anions von 28f die Estergruppe sich kaum an der Mesomerie beteiligen kann. Obwohl die freie Rotation der Methoxycarbonylgruppe in der aciden Verbindung bei Raumtemperatur nicht aufgehoben sein kann - im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist nur ein scharfes Singulett für die Gruppe zu erkennen -, dürfte die Einebnung der Gruppe sterisch nicht begünstigt sein.

Die bei der chromatographischen Auftrennung des Thermolysegemisches der Verbindung 28f folgenden Fraktionen, die zunächst rot gefärbt waren, enthielten ein schwarzes Produkt mit noch nicht vollständig aufgeklärter Struktur. Neben einer zum unsubstituierten Ring des Fluorenylrestes der Spiroverbindung 18f, unter Bildung der dimeren Verbindung 33f, verlaufenden Reaktion, wurde deshalb hier das Auftreten von Nebenprodukten aus Reaktionen mit der Methoxycarbonylgruppe angenommen (die dampfdruckosmometrische Molgewichtsbestimmung ergab einen Wert von $M = 225 \pm 5\%$ g/mol, weitere Daten s. **Exp.** Teil). Beim Erwärmen einer benzol. Lösung des Produkts konnte das ESR-Spektrum eines Radikals aufgenommen werden (s. Abschn. 3.2.8), dem die Struktur eines 7-Methoxycarbonyl-indenofluorenyls 35f zugeordnet wurde.

Die Thermolyse der Brom- und Methoxy-substituierten Spirofluorenindazole führte zu Indenofluoren-Gemischen, die keinen so ausgeprägten Einfluß der Substituenten ($\text{Br}: \sigma^+ = 0,15$; $-\text{OCH}_3: \sigma^+ = -0,79$) auf einen regioselektiven Verlauf erkennen ließen.



Bei der Bromverbindung konnte das Isomerenverhältnis NMR-spektroskopisch zu 54 : 46% ($28i_2$: $28i_1$) ermittelt werden. Die Thermolyse von 18h führte zu einem Gemisch, das $28h_1$ und $28h_2$ im Verhältnis 65 : 35% enthielt. Die Strukturen sämtlicher Verbindungen wurden durch die spektralen Daten sowie die Elementaranalyse eindeutig gesichert.

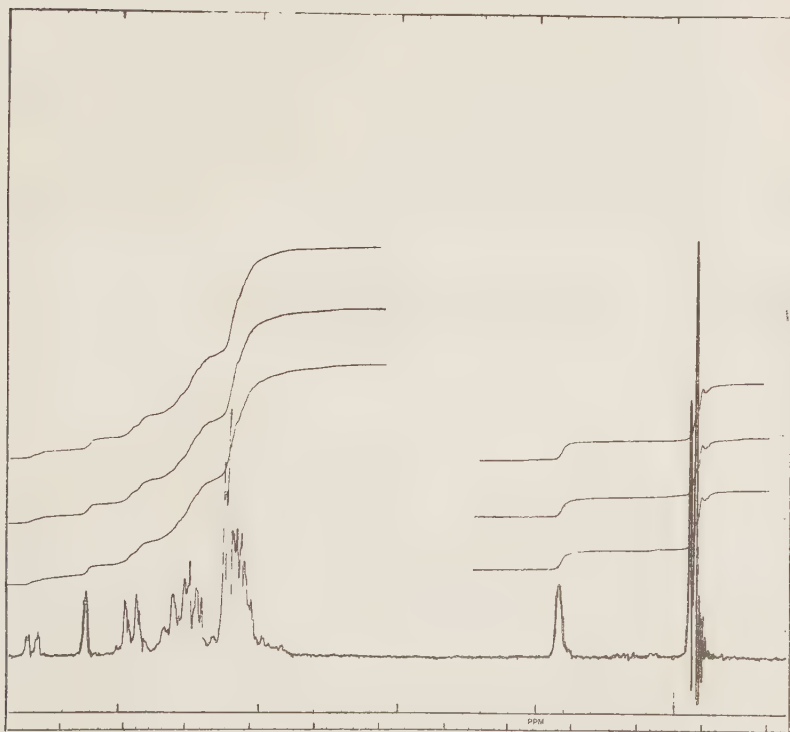
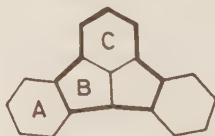


Abb. 26 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von dem Methoxycarbonyl-indenofluorengemisch $28g_{1,2}$ (in CDCl_3).

3.2.9 Eigenschaften der Indenofluorene

Das 7bH-Indeno [1.2.3-j,k]fluoren 28 weist - vergleicht man es mit dem strukturverwandten 1- bzw. 9-Phenylfluoren - eine Reihe von ungewöhnlichen Eigenschaften auf: 28 ist um ca. sechs Zehnerpotenzen acider ⁶⁵⁾, zeigt im UV-Spektrum eine starke bathochrome Verschiebung und läßt sich im Gegensatz zu den Phenylfluorenen unter Aufnahme von 3 Mol-äquivalenten Wasserstoff bzw. 4 Moläquivalenten Sauerstoff glatt katalytisch hydrieren bzw. epoxidieren ⁶⁷⁾. Weiterhin sind das Fluoradenyl (35) sowie eine Reihe substituierter Fluoradenyle nicht beständig, sondern liegen als Dimere vollständig assoziiert vor (s. Abschn. 3.2.11). Diese Eigenschaften von 28 und 35 werden insbesondere auf die starke Spannung innerhalb des in 28 enthaltenen 2aH-Cyclopent [cd]-inden-Systems zurückgeführt. Ein direkter Beweis hierfür konnte durch die Röntgenstrukturanalyse von 28 erbracht werden ⁶⁵⁾.



Im Wesentlichen ergab sich aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse, daß die in dem Molekül innewohnende Spannung aufgenommen wird: a) durch eine starke Deformation des Sechsrings C zu einer Wannenstruktur, b) durch starke Winkeldeformationen im Bereich der C-Atome 10-12 und c) durch eine Streckung der Bindungen an der Peripherie des in 28 enthaltenen Cyclopent [cd]inden-Systems (s. folgende Abbildungen). Erklärt wurden diese Befunde damit, daß in 28 ein durch eine zusätzliche Brücke verkürztes [5]-Metacyclophan vorliegt ⁶⁵⁾.

Als wichtigste Eigenschaft der substituierten Indeno-fluorene und auch deren Desbenzoderivate, den Cyclopenta-fluorenen (s. Abschn. 3.3), ist die Acidität hervorzuheben. In der folgenden Tabelle sind die spektralen Daten der Carbanionen und die pK_a -Werte der substituierten Indeno- und Cyclopentafluorene zusammengestellt, wobei zum Vergleich die Daten strukturverwandter Systeme mit aufgeführt sind. Die pK_a -Werte wurden mit Hilfe der H-Technik auf spektral-photometrischem Wege im System Dimethylsulfoxid/Äthanol/Natriumäthylat ¹²⁰⁾ bzw. Dimethylsulfoxid/Eisessig/Natriumacetat ¹¹⁹⁾ bestimmt.

Tabelle 11 : pK_a -Werte der substituierten Indeno- und Cyclopentafluorene und Absorptionsmaxima ihrer Anionen.

	$\lambda_{\max}$ [nm]	lgE	pK_a
9-Phenyl-fluoren	526	3.00	13,50
7bH-Indeno [1.2.3-j,k] fluoren	566	2.64	14,00
4.7-Dimethyl-7bH-indeno [1.2.3-j,k] fluoren	567	3.27	14,11
4-Methyl- "	562	3.32	13,95
5.6-Benzo- "	628	3.27	13,89
1-Methoxycarbonyl- "	633	3.78	11,93
6-Methoxycarbonyl- "	619	3.78	12,20
7-Methoxycarbonyl- "	570	3.62	—
6-Nitro- "	743	3.49	11,49
9bH-Cyclopenta [j,k] fluoren	500	3.58	12 (be- rechn.)
2H-Cyclopenta [j,k] fluoren	500	3.58	16,9
1-Methoxycarbonyl-2H-cyclopenta [j,k] fluoren	555	3.68	—
2-Methoxycarbonyl- "	470	3.79	8,9
1.2-Di-methoxycarbonyl- "	478	4.05	—

Den Werten aus der Tabelle kann entnommen werden, daß durch eine Alkylsubstitution des Indenofluorens keine wesentlichen Änderungen in der Acidität des Grundkörpers eintreten, dagegen aber bei den Nitro- bzw. Methoxycarbonylderivaten eine

pk_a-Wert-Erniedrigung von ca. 2,5 Einheiten zu verzeichnen ist. Auffallend ist, daß eine Benzoanellierung in [g]-Stellung zu keiner weiteren Aciditätssteigerung des Indenofluorens führt. Dies steht im Einklang mit den Aciditätsuntersuchungen an benzoanellierten Fluorenen¹⁷⁾.

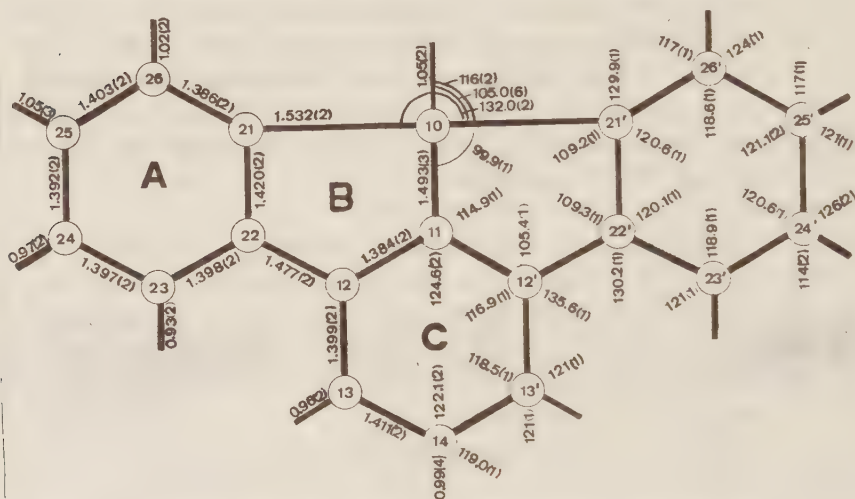


Abb. 27 : Daten von der Röntgenstrukturanalyse von 28;
Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad
Standardfehler in Klammern in Einheiten der
letzten angegebenen Dezimalstelle

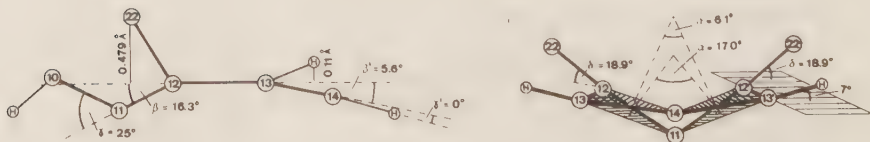
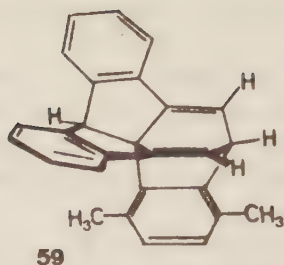
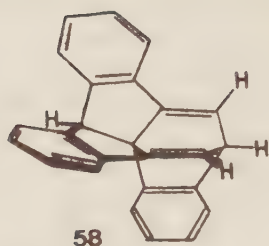


Abb. 28 : Deformation des Sechsrings C in 28 aus seitlicher Sicht: a) Projektion des Sechsrings in die Symmetrieebene, b) Perspektivische Darstellung etwa längs der C(14)-C(11)

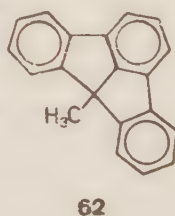
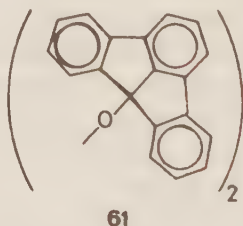
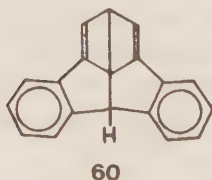
3.2.10 Reaktionen am gespannten Benzolring des Indenofluorens

Verbindungen mit deformierten Benzolringen, wie z.B. entsprechende Para- und Meta-cyclophane, zeigen eine Reihe ungewöhnlicher Reaktionen, deren Verlauf durch die Abnahme der Molekülspannung beim Übergang in die Reaktionsprodukte bestimmt wird ¹²¹⁾. Die hohe Spannung des Indenofluorens, die sich - wie die Röntgenstrukturanalyse zeigte - im wesentlichen in einer Deformation des mittelständigen Sechsringes in 28 ausdrückt, beeinträchtigt (wie schon erwähnt) den Verlauf der elektrophilen Substitution an diesem Ring nicht ⁶⁵⁾. Dennoch sollte auch eine Neigung dieses Ringes zu Additionsreaktionen bestehen, da dabei der deformierte Ring durch einen die Spannung des Gesamtsystems herabsetzenden 1.4-Cyclohexadien-Ring ersetzt wird.

Tatsächlich eignet sich 28 als Dienkomponente und geht glatt [2+4]-Cycloadditionen ein. Außer dem durch katalytische Hydrierung gewonnenen 1.2.3.3a.11b.11c-Hexahydro-7bH-indeno[1.2.3-jk]fluoren und den in 7b-Stellung brom-, methoxy- oder hydroxy-substituierten Verbindungen ⁶⁷⁾ sind von 29 bislang keine weiteren Abkömmlinge bekannt. U.a. wurde 28 direkt mit Dehydrobenzol und 1.4-Dimethyldehydrobenzol umgesetzt. Das mit unsubstituiertem Dehydrobenzol erhaltene Addukt 58 konnte bereits beim Aufarbeiten der Reaktionslösung aus Benzol in reiner Form gefällt werden. Das 1.4-Dimethyldehydrobenzol-Addukt 59 konnte dagegen nicht rein isoliert werden. Beim Aufarbeiten konnten hier ebenfalls schwerlösliche Verbindungen ausgefällt werden, die sich aber als durch Bifluoradenyl verunreinigte Gemische herausstellten und durch Chromatographie nicht aufgetrennt werden konnten. Die Verbindung 59 konnte deshalb nur massenspektroskopisch nachgewiesen werden.



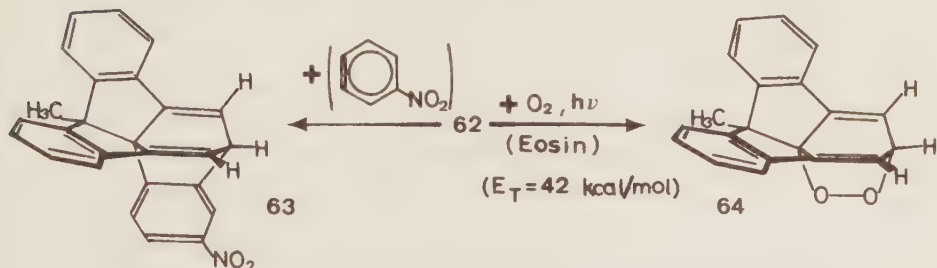
Wegen der starken Faltung des mittelständigen Benzolringes im Indenofluoren 28 lag auch die Frage nach der Darstellbarkeit eines Fluoradenderivats mit Dewarstruktur nahe. Die direkte Valenzisomerisierung von Benzol im zweiten angeregten Singulett-Zustand in Bicyclo[2.2.0]hexa-2.5-dien ist erlaubt¹²²⁾ und entsprechende Versuche sind für Anthracene unternommen worden¹²³⁾. Allerdings ging das Anthracen durch Bestrahlen über eine [4+4]-Addition in ein dimeres 9.10-Selbstaddukt über, das nach basischer Behandlung zu einem Derivat mit Dewar-Struktur führte.



Nach dem Bestrahlen von 28 mit einem Hochvakuum-Quarzbrenner konnte lediglich das in CCl_4 gut lösliche Bisfluoradenylperoxid 61 als Hauptprodukt neben Bifluoradenyl isoliert werden.

Aus diesen Ergebnissen konnte abgelesen werden, daß es günstig ist, die 7b-Stellung vor Nebenreaktionen zu schützen. Dies geschah durch Methylierung des Fluoradenylanions nach einer von Kuhn, Löw und Trischmann¹²⁴⁾ entwickelten

Methode zum 7b-Methyl-Derivat 62. Ausgehend von 62 konnte dann glatt z.B. 3-Nitrodehydrobenzol zu 63 und Singulett-Sauerstoff durch Bestrahlen in einer photosensibilisierten Reaktion zu einem leicht zersetzlichen Endoperoxid 64 addiert werden.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aller Additionsverbindungen ist für die Protonen an C-1, C-2 und C-3 jeweils ein A_2X -Spektrum mit einem Triplett bei $\delta = 5,2$ und einem Dublett bei $\delta = 6,8$ mit jeweils der Kopplungskonstanten von $J = 5,5 \text{ Hz}$ zu erkennen. Die UV-Spektren zeigen bei den Verbindungen übereinstimmend längstwellige Absorptionsmaxima bei ca. 290nm ($\lg \epsilon = 3,9$), dem vorliegenden 1-Methyl-indan-Chromophor entsprechend (1-Äthyliden-2,2-dimethylindan¹²⁵): $\lambda_{\text{max}} = 290\text{nm}$, $\lg \epsilon = 3,4$). Auch die Massenspektren und die Elementaranalysen sind mit den Strukturen vereinbar.

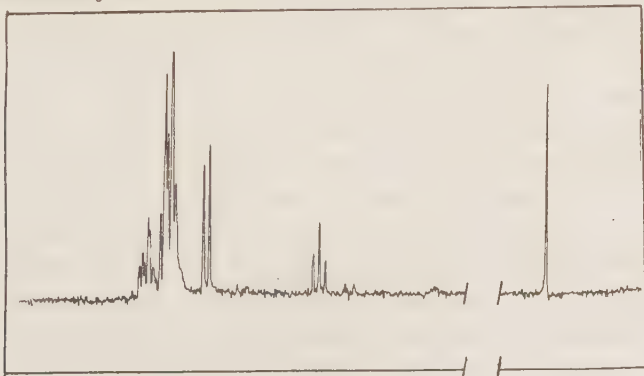


Abb. 29 : 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7b-Methyl-2,11c-dihydro-2,11c-epidioxo-7bH-indeno[1.2.3-j,k]-fluoren(64)(in CDCl_3).

3.2.11 Difluoradenyle

Wie eingangs erwähnt, werden als treibende Kraft für die Dissoziation von Hexaphenyläthanen zwei Faktoren angegeben: 1. Der Gewinn an Mesomerieenergie, 2. die Abnahme der sterischen Hinderung beim Übergang der Dimeren in die Radikale.

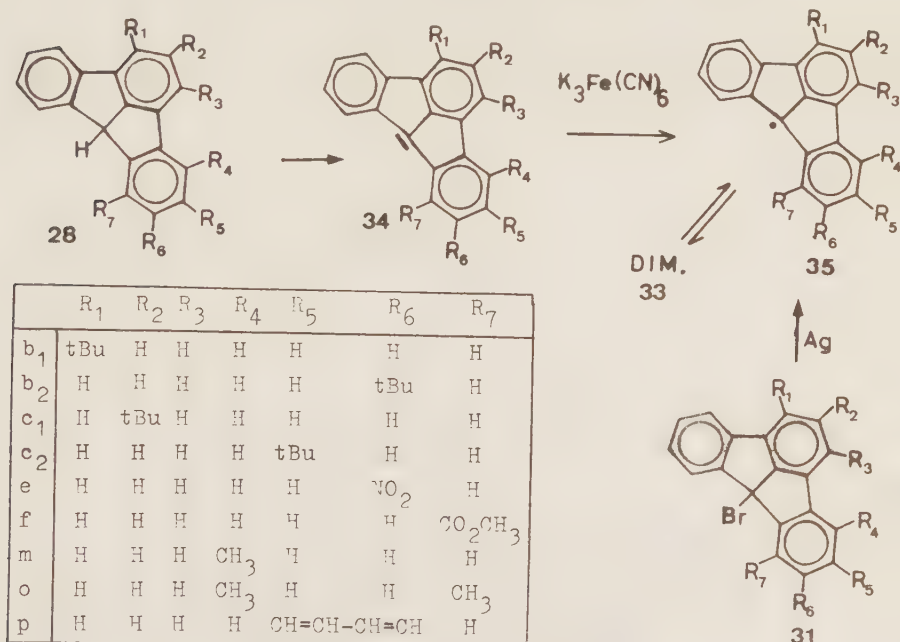
Der Einfluß von Gruppen, die einen konjugativen Beitrag leisten, aber auch der Einfluß eines zunehmenden sterischen Effektes auf Kosten des Resonanzeffektes (Verdrillung) wurde für diese Verbindungsklasse an vielen Beispielen studiert ²⁶⁻²⁸⁾. Mit dem Beweis ²³⁾, daß die Dimeren dieser Verbindungsklasse nicht in der Hexaphenyläthan-, sondern in einer 4-Triphenyl-methyl-1-diphenylencyclohexadien-(2.5)-Struktur vorliegen, mußten nicht nur alle bisherigen Abschätzungen ¹²⁶⁾ über die Anteile sterischer und mesomerer Beiträge zur Dissoziationsenergie revidiert werden, sondern wurde auch die Suche nach Verbindungen mit echter Hexaphenyläthanstruktur neu aufgenommen.

Durch eine ¹³C-NMR-Untersuchung wurde gezeigt ²⁵⁾, daß 9,9'-Diphenyl-9,9'-bifluorenyl eine solche Struktur aufweist. Die Ausbildung dieser Struktur wurde mit der verminderten Anzahl orthoständiger Protonen (im Vergleich zum Triphenylmethyl) und der dadurch verminderten sterischen Hinderung erklärt, die auch zur Konsequenz hat, daß kaum eine Dissoziation dieses Dimeren zu beobachten ist. Dementsprechend wurde auch für das mit dem Fluoradenyl-Radikal nicht im Gleichgewicht stehende Bifluoradenyl eine wahre Hexaphenyläthanstruktur angenommen. Möglicherweise wird mit einer Einbuße eines Radikal-Dimeren-Gleichgewichts die Ausbildung einer echten Hexaphenyläthanstruktur sogar begünstigt. Ein Beweis hierfür stand bisher aus: Einer genauen NMR-spektroskopischen Untersuchung stand die Schwerlöslichkeit des Bifluoradenyls im Wege.

Durch die Einführung von Substituenten in das Indenofluoren

sollte nicht nur versucht werden, die Dissoziation der entsprechenden Bifluoradenyle zu erzwingen, sondern sollte zugleich eine Erhöhung der Löslichkeit dieses Verbindungstyps erreicht werden.

Die Bifluoradenyle konnten aus den substituierten Indenofluorenen nach folgendem Schema dargestellt werden:



Meistens erübrigte sich aber eine gesonderte Darstellung, wenn es gelang, die Verbindungen durch Ausfällen oder durch Chromatographie aus den Reaktionsgemischen der thermischen oder photochemischen Indazolfragmentierung zu isolieren.

Es zeigte sich nun, daß weder Gruppen, die in 33e, 33p einen konjugativen Beitrag leisten (im Nitroprodukt erhöht sich der Gewinn an π -Elektronenenergie um ca. 0,15 β beim

Übergang 33e $\rightarrow$ 35e), noch tert.-Butylgruppen in 33b, 33c eine Dissoziation herbeizuführen vermögen. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt ist für die tert.-Butylverbindungen mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse des Indenofluorens leicht möglich.

Die durch die Einführung einer Biphenylbindung in das Triphenylmethyl verminderte sterische Hinderung im 9-Phenylfluorenyl wird nicht nur weiter verringert durch eine weitere ortho-Überbrückung im Indenofluoren, sondern liegt durch die besondere Faltung des Moleküls praktisch nicht mehr vor (s. Abb. 30).

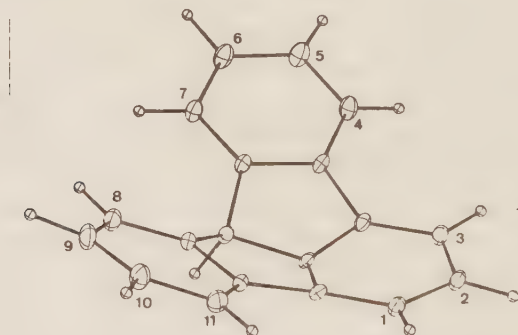


Abb. 30 : ORTEP-Darstellung des 7bH-Indeno[1.2.3-j,k]-fluorens mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden für C-Atome.

Durch das Voneinander-Wegweisen der Ausgleichsebenen durch die nicht deformierten Benzolringe können selbst tert.-Butylgruppen in 33b, 33c eine Dissoziation der Dimeren nicht bewirken. Erst die Substitution in 7-Stellung durch eine Methyl- und vermutlich auch durch die Methoxycarbonylgruppe hatten die Dissoziation der Bifluoradenyle 33f, 33o in die Indenofluorenyle 35f, 35o zur Folge (s. Abb. 31 und 32).



Abb. 31 : ESR-Spektrum von 4,7-Dimethyl-indenofluorenyl
35 o (in Benzol).

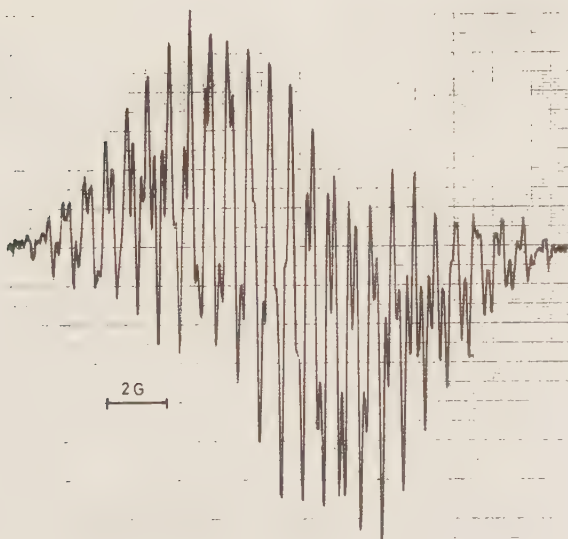
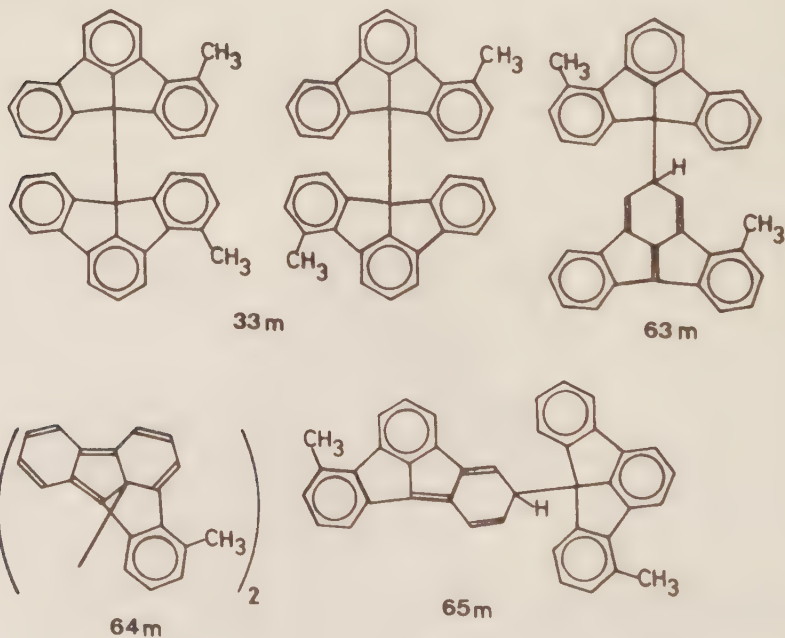


Abb. 32 : ESR-Spektrum von 7-Methoxycarbonyl-indenofluorenyl
35 f (in Benzol).

Mit Sicherheit kann für die meisten Dimeren die Struktur eines echten Hexaphenyläthans angegeben werden. Das ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 32) z.B. der in CDCl_3 ausreichend löslichen Dimethylverbindung weist auf die in einer d,l- und meso-Form vorliegende Struktur 33m hin. Außer dem Aromatenmultiplett ($\delta = 6,8-7,25$) und zwei dicht beieinander liegenden Methylprotonensignalen ($\delta = 2,34$ ppm) sind im Alkyl- und olefinischen Bereich keine weiteren Resonanzsignale zu beobachten. Dies schließt das Vorliegen der Struktur 64m und die möglichen Hexadienstrukturen 63m, 65m aus.



Daß die Lage der Methylprotonensignale im ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung gegenüber der im Spektrum von 28m um 0,3 ppm nach höherem Feld sowie die längstwellige Absorptionsbande im UV-Spektrum (im Vergleich zum Indenofluoren) bathochrom verschoben ist, kann auf das Vorliegen von Sandwich-Strukturen zurückgeführt werden.

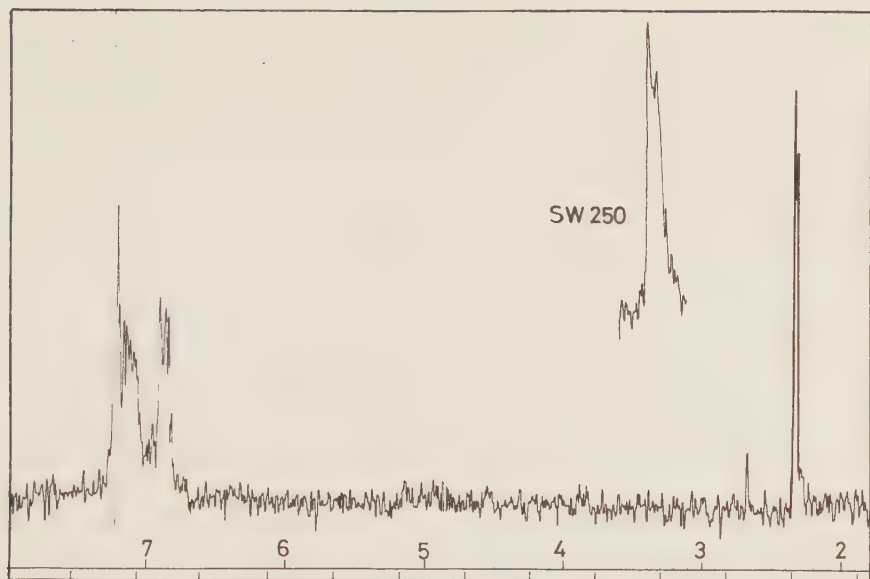


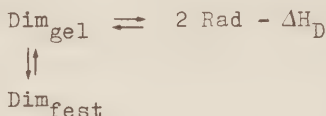
Abb. 32 : 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 33m (in CDCl_3).

Wegen der geringen Löslichkeit des sich mit 35 o im Gleichgewicht befindenden 33 o konnte eine Messung der Gleichgewichtsparameter auf spektralphotometrischem Wege nicht durchgeführt werden. Dagegen gelang die Messung der Dissoziationsenthalpie auf ESR-spektroskopischem Wege.

Zur Aufnahme des ESR-Spektrums (s. Abb. 31) wurde eine Durchflußapparatur verwendet. Dabei wurde die reichlich mit Reinststickstoff durchspülte benzolische Lösung des sich über dem festen Bodensatz einstellenden Gleichgewichts zwischen gelöstem Dimeren und Monomeren langsam von einem Vorratsgefäß durch eine Quarzmeßzelle geleitet, die auf einer Lichtbank bestrahlt bzw. beheizt werden konnte. Da sich die ESR-Signalintensität mit der Temperatur reversibel verändern ließ, wurde die Messung der relativen Radikalkonzentration über die Signalintensität ^{x)} einer Linie vorgenommen, was wegen der gleichbleibenden Linienform für eine

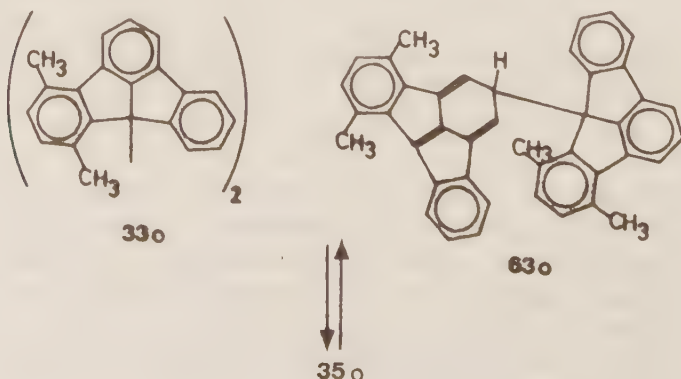
^{x)} Das eigentliche angenäherte Konzentrationsmaß ist das Produkt aus Linienbreite zum Quadrat mal Amplitude.

näherungsweise Erfassung des Gleichgewichts zulässig ist. Nach der Vant Hoff'schen Beziehung $(\partial \ln K / \partial T)_D = \Delta H_D / RT^2$ wurde die Dissoziationsenthalpie für das Gleichgewicht des gelösten Dimeren mit dem Radikal 35 o



unter Annahme $[\text{Dim}_{\text{gel}}] = \text{Konst.}$ aus der graphischen Darstellung $\lg(I) = f(1/T)$ (s. Abb. 33) $\Delta H_D = 34 \text{ Kcal/mol}$ ermittelt (I = Signalintensität, Wertetabelle s. Exp. Teil).

Wegen der Schwerlöslichkeit konnte die Struktur des Dimeren 33 o NMR-spektroskopisch nicht eindeutig bestimmt werden, da durch das gelöste 35 o Linienverbreiterungen auftreten. Statt der Bildung eines 7b,7b'-Dimeren 33 o wäre auch hier eine Assoziation über die 2-Stellung möglich, zumal der Übergang des gespannten deformierten Benzolrings (s. Abschn. 3.2.10) in eine Hexadienstruktur unter Verlust des aromatischen Charakters beim Fluoraden erleichtert ist. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß eine solche Dimerisierung 35 o $\rightarrow$ 63 o u.U. auch durch die Methylgruppe in 4-Stellung behindert wird.



Als Möglichkeiten für die räumliche Struktur von 35 o kann einmal wegen der starken Spannung im Indenofluoren das 7b-Kohlenstoffatom zu einer pyramidalen Konfiguration gezwungen sein (wobei eine Inversionsschwingung stattfinden kann), zum anderen kann - bei einer Abnahme der Spannungsenergie - mit einer ebenen Struktur 35 o gerechnet werden, zumal die HFS-Struktur des ESR-Spektrums eine weitgehende Delokalisation des Elektrons anzeigt.

Die kleine Gesamtaufspaltung (18 G) des ESR-Spektrums von 35f und der im Vergleich zu reinen Kohlenwasserstoffradikalen um ca. $7 \cdot 10^{-4}$ kleinere g -Faktors ($2.0033 \pm 1 \cdot 10^{-4}$) weisen darauf hin, daß das Carbonylsauerstoffatom als Spindichtezentrum fungiert.

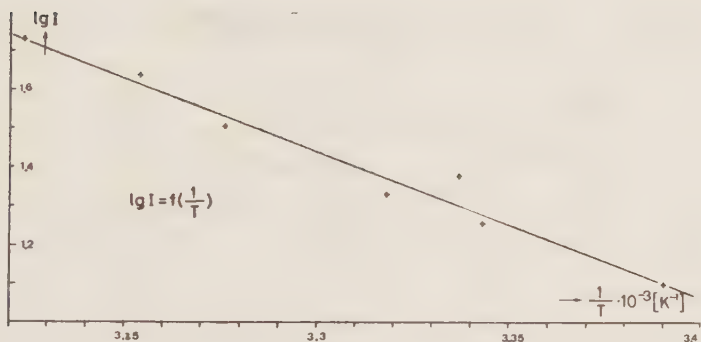
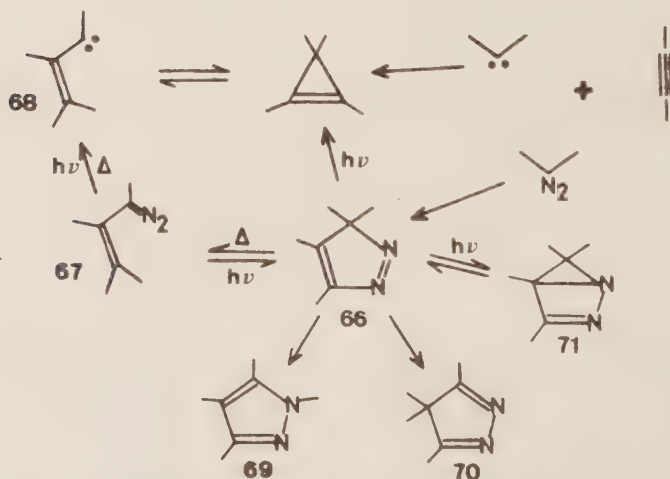


Abb. 33: Graphische Darstellung $\lg I = f\left(\frac{1}{T}\right)$ für das Gleichgewicht 33 o — 35 o.

3.2 Darstellung substituierter 3.3-Biphenylencyclopropene und Cyclopenta[*a*][*jk*]fluorene

Die in den voranstehenden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen über den regioselektiven Verlauf bei der Thermolyse von Spiro[fluoren-9,3'-indazolen] hatten starke Hinweise dafür erbracht, daß Spiro[benzocyclopropen-fluorene] bei der Bildung der Indenofluorene als Zwischenstufen durchlaufen werden. Dies veranlaßte uns zu prüfen, ob auf dem Weg über Spiro[cyclopropen-fluorene] entsprechende Desbenzoindenofluorene mit Cyclopent[*cd*]inden-Gerüst zugänglich sind. Als Modellreaktion sollte die Thermo- bzw. Photolyse von Pyrazoleninen untersucht werden, die sich auf der Basis von 9-Diazofluorenen über eine dipolare [2+3]-Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäureestern ergeben.

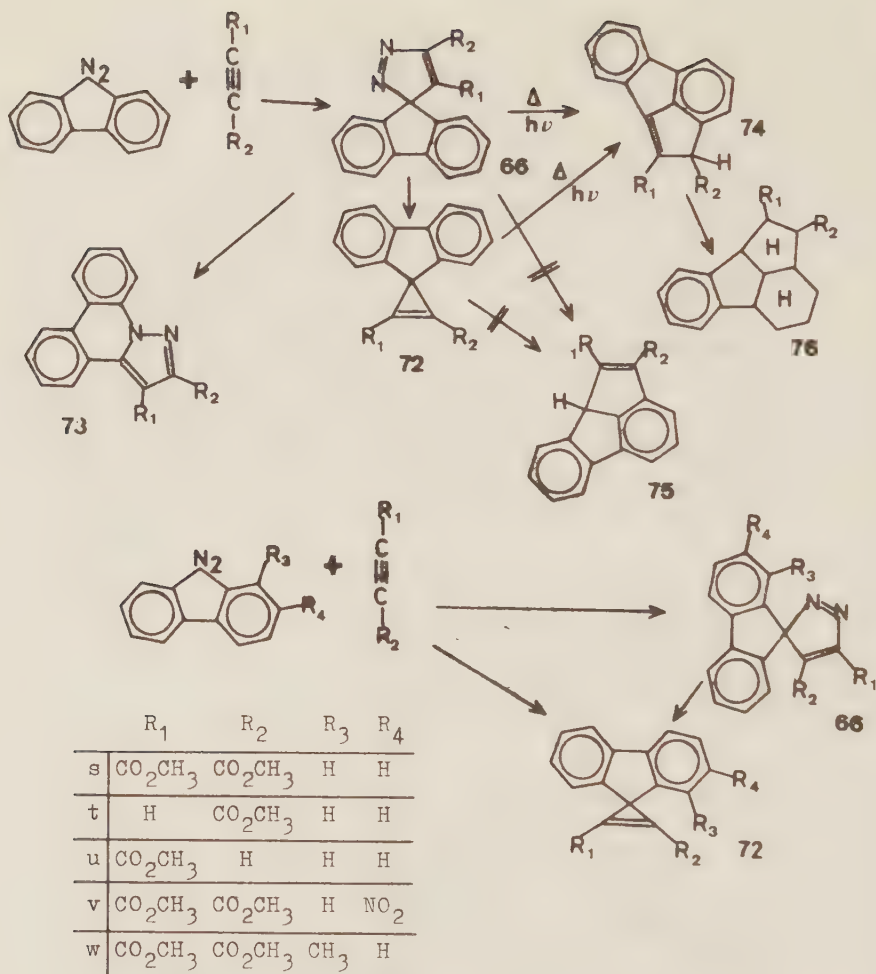


Die Darstellung von Cyclopropenen aus Pyrazoleninen durch N_2 -Abspaltung oder durch Cycloaddition von Carbenen an Alkine ist seit langem bekannt (95,115,127-129). Haupt-

sächlich bediente man sich dabei der Photolyse von Pyrazoleninen bzw. Diazoverbindungen ⁹⁷⁾ in Gegenwart von Alkinen, wobei der stufenweise verlaufenden Umwandlung der Pyrazolenine 66 über die Vinyl diazo- (67) und Vinylcarbenverbindungen 68 (s.Reaktionsschema) großes Gewicht gegeben wurde ^{99,130)}. Der Reaktionsverlauf gestaltete sich unübersichtlich, da sich die Pyrazolenine durch Umlagerung in Pyrazole 69 (Van Alphen ^{131,132)}) und 4.4-substituierte Pyrazolenine 70 stabilisieren oder auch eine reversible Valenzisomerisierung zu 71 zeigen können ^{95,97)}.

Im Fall der seit langem bekannten Mono- und Bismethoxycarbonylspiro[fluoren-pyrazolenine] 66s, 66t wurden nach Reimlinger ¹³³⁾ bei thermischer Reaktionsführung nur sehr geringe Ausbeuten der substituierten Spirocyclopropene 72 erhalten. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen stellten wir fest, daß nicht nur das Monomethoxycarbonylspiro[fluoren-pyrazolenin] 66t, sondern auch die Bis(methoxycarbonyl)-Verbindung 66s thermisch instabil ist und sich durch Rühren in Benzol unter Lichtausschluß in hoher Ausbeute in die Spirene 72s, 72t überführen läßt.

Bei einer auf die Cyclopropene hinzielenden Synthese konnte so das Spiren 72 ohne Isolierung des zwischendurch gebildeten Pyrazolenins aus den Ausgangsverbindungen, 9-Diazo-fluoren und der Acetylenverbindung, erhalten werden. Das bislang unbekannte 1-Methyl-spiro[fluoren-9,3'-pyrazolenin] 66w zerfiel unter diesen Bedingungen nur sehr langsam, während beim Rühren von 2-Nitro-9-diazo fluoren mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in Benzol (bei 20°C im Dunkeln) schon nach kurzer Zeit das Spiren 72v entstand. Nur im letzten Fall konnte die direkte cheletrope Reaktion des 2-Nitrofluorenylidens mit dem Acetylen nicht ausgeschlossen werden.



Alle Pyrazolenine können an der nichtäquivalenten Lage der Methylprotonensignale im ¹H-NMR-Spektrum erkannt werden. Die Methylprotonensignale im Spektrum des Spirens 72 erscheinen dagegen an gleicher Stelle; weiterhin kann hier der Cyclopropenring an der typischen IR-Bande bei 1850cm⁻¹ (128) erkannt werden. Bei der Darstellung des Spirens 72s

konnte neben einem schwerlöslichen Umlagerungsprodukt, dem Pyrazolo [1.5-f] phenanthridin-2.3-dicarbonsäuredimethylester ¹³¹, in geringer Ausbeute eine zweite, N-freie Verbindung erhalten werden, in welche sich das Cyclopropen 72s beim Erhitzen in 1.2-Dichlorbenzol praktisch quantitativ umlagerte. Bei dieser Verbindung handelte es sich um 1.2-Bis(methoxycarbonyl)-2H-cyclopenta[jk]fluoren 74s und nicht um die doppelbindungsisiomere 9bH-Verbindung 75s.

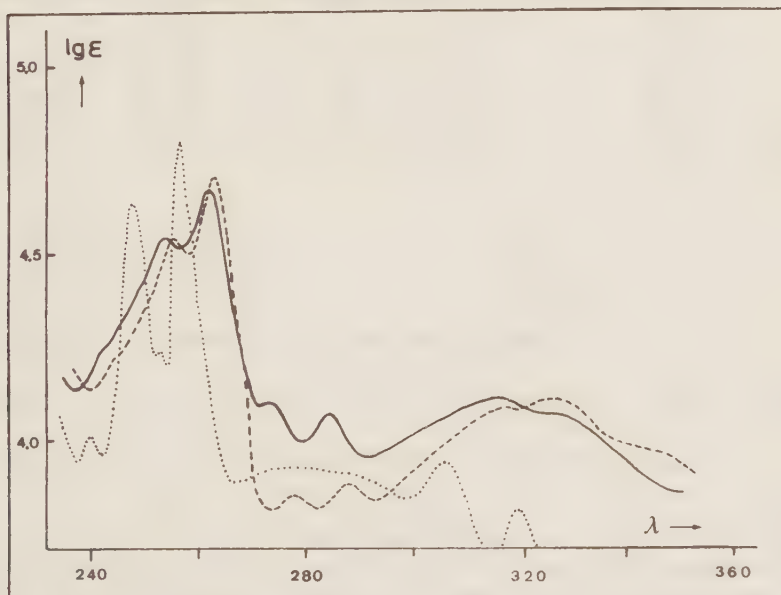


Abb. 34 : UV-Spektrum von 2H-Cyclopenta[jk]fluoren-1,2-dicarbonsäure-dimethylester 74s (---), Fluorenylidenessigsäure-Äthylester (—) (Äthanol) und 2H-Cyclopenta[jk]fluoren-2-carbonsäure-methylester 74t (.....) (Dioxan).

Hierfür sprechen alle spektroskopischen Daten, insbesondere das NMR-Spektrum (s. Abb. 35) mit den Signalen zweier nichtäquivalenter Methoxycarbonyl-Gruppen bei $\delta = 3,69$, $3,91$ ppm und eines Fünfringprotons außerhalb des Aromaten-

multipletts bei $\delta = 5,14$, sowie das UV/VIS-Spektrum, welches nach Lage und Intensität der Absorptionsbanden demjenigen des Fluorenylidenessigsäureäthylesters außerordentlich ähnelt (s. Abb. 34).

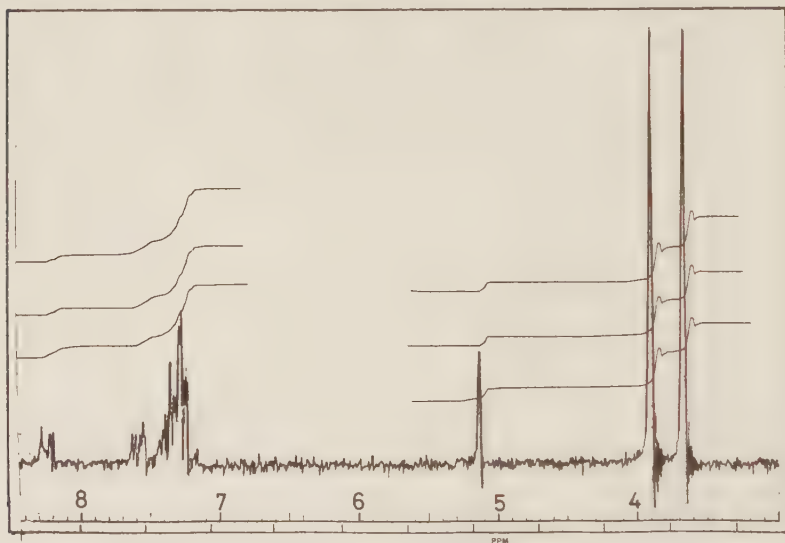


Abb. 35: 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 74s (in CCl_4).

74s bildet ein gelboranges Carbanion und nimmt bei der katalytischen Hydrierung 4 Moläquivalente Wasserstoff unter Bildung der Octahydroverbindung 76s auf. In einem Eintopfverfahren konnte die Ausbeute von 74s direkt durch Kochen der Ausgangsverbindungen 9-Diazofluoren und Acetylendicarbonsäureester lediglich auf 14% gesteigert werden (s. experimenteller Teil). Durch Verseifung und Decarboxylierung im sauren Medium läßt sich die monosubstituierte Verbindung 74u gewinnen. Im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 38) von 74u ist ein Methylprotonensignal bei $\delta = 3,85$ und nur ein Signal für die Methylenprotonen bei $\delta = 4,03\text{ppm}$ zu beobachten, was auf eine ebene Struktur dieser Verbindung schließen läßt ¹³⁴).

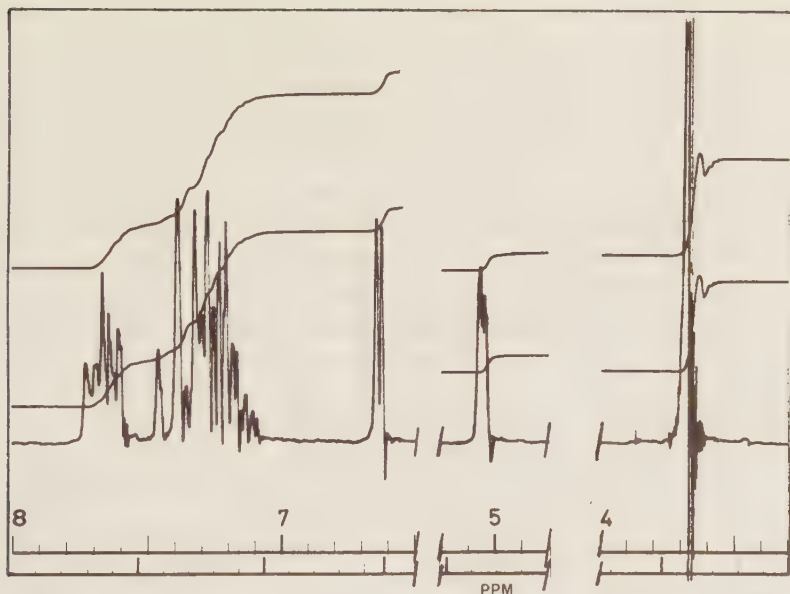
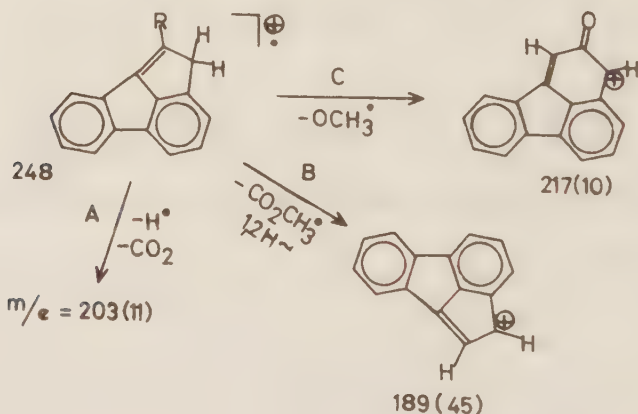


Abb. 36: 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 74t (in CCl_4).

Die stereoselektiv bevorzugt gebildete Monomethoxycarbo-
nylverbindung 66t (84% 66t zu 16% 66u) und auch 72t
lassen sich gleichermaßen in guten Ausbeuten in den 2H-
Cyclopenta[jk]fluoren-2-carbonsäureester 74t überführen.
Dieser Ester ist durch seinen R_f -Wert und seine spektrosko-
pischen Daten - vor allem durch das Carbanionen-Spektrum
(s.Abb. 39) - eindeutig von 74u unterscheidbar. Im ^1H -NMR-
Spektrum (s.Abb. 36) ist ein Methylprotonensignal bei
 $\delta = 3,68$ und das Proton an C-1 bei $\delta = 6,63$, an C-2
bei $\delta = 5,05\text{ppm}$ als Dublett mit der Kopplungskonstanten
von $J = 1,9\text{ Hz}$ zu beobachten. 2H-Cyclopenta[jk]fluoren-1-
carbonsäureester 74u wurde bei der Thermolyse von 66t bzw.
72t nicht gebildet, d.h. die Cyclisierung zum Cyclopenta-
[jk]fluoren-System erfolgte regiospezifisch, indem in 72t
allein die Bindung C(1)-C(3), nicht aber die Bindung

C(1)-C(2), im Zuge der Umlagerung geöffnet wird. Bei der Thermo- und Photolyse der Verbindungen 66w und 72v ergaben sich kompliziert zusammengesetzte Reaktionsgemische, die noch nicht aufgetrennt werden konnten. Eine eindeutige Struktursicherung der Cyclopenta[jk]-fluorene ergibt sich auch aus den Massenspektren (s. Abbildung 37 und Zerfallskaskade auf S. 121). Nach der Ausbildung des Molekülradikalkations mit $m/e = 248$ ist der weitere Verlauf über konkurrierende Fragmentierungsreaktionen für die Verbindungen 74s und 74u gleich.



Entweder tritt eine Decarboxylierung zum Fragmentation $m/e = 203$ (Weg A) bzw. die Abspaltung eines Methoxycarbonylradikals unter Bildung des Cyclopenta[jk]fluorenyl-Kations $m/e = 189$ (Weg B) ein, oder es wird ein Methoxyradikal abgespalten, wobei unter Cyclisierung und 1.3-H-Verschiebung ein Ion mit $m/e = 217$ entsteht, dem eine Fluoranthren-Struktur zuzuordnen wäre (Weg C).

Auf spektralphotometrischem Wege unter Anwendung der H^- -Technik im System DMSO/Äthanol/Natriumäthylat ¹²⁰⁾ bzw.



Abb. 37 : Massenspektrum (70eV) und Zerfallskaskade von ^{74}s .

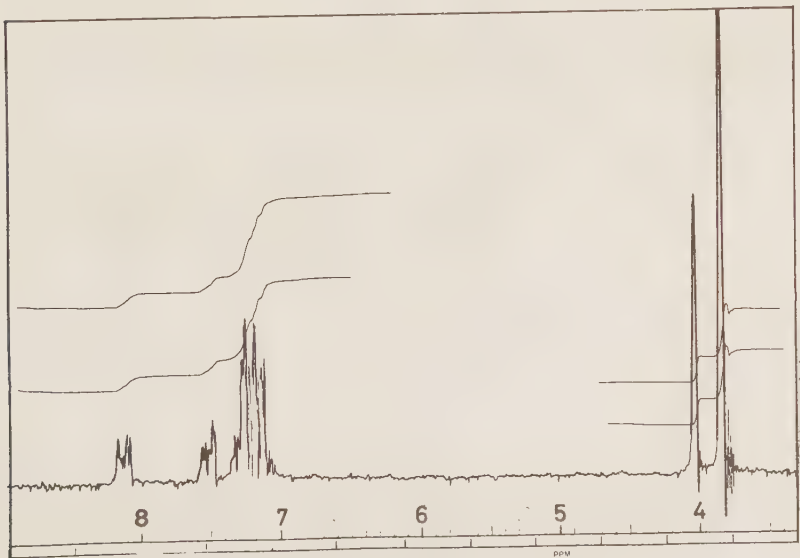


Abb. 38 : $^{100}\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ^{74}u (in CCl_4).

DMSO/Eisessig/Natriumacetat ¹¹⁹⁾ wurde der pK_a -Wert von 74t zu 8,9 bestimmt (bezogen auf 9-Phenylfluoren, pK_a -Wert 18,5). 74t lag in reinem Äthanol bereits merklich dissoziiert vor. Die starke pK_a -Wert-Erniedrigung gegenüber der unsubstituierten Verbindung mit einem pK_a -Wert von 16,9 ist auf die Methoxycarbonylgruppe in 2-Stellung zurückzuführen und entspricht der pK_a -Wert-Erniedrigung des Fluoren-9-carbonsäuremethylesters mit $pK_a = 10,3$ ¹³⁵⁾ gegenüber Fluoren (mit $pK_a = 20,5$ ¹³⁵⁾).

Für die Anionen der Cyclopenta[jk]fluoren-Reihe ist zu vermerken, daß sie die gemeinsamen Anionen von doppelbindungs-isomeren Verbindungen sind, die sich von 2H- und 9bH-Cyclopenta[jk]fluoren ableiten. Nach der Protonierung der Anionen konnten bisher lediglich die weniger aciden 2H-Verbindungen isoliert werden. Die entsprechenden 9bH-Verbindungen sind bisher noch unbekannt.

Die beschriebenen Synthesewege eröffnen einen interessanten Zugang ¹³⁶⁾ zu gespannten substituierten Verbindungen vom Typ des Cyclopenta[jk]fluorens, das selbst bisher durch Thermolyse von Spiro[inden-1.3'-indazol] ¹⁸⁾ und auf anderem Wege ²⁰⁾ gewonnen wurde.

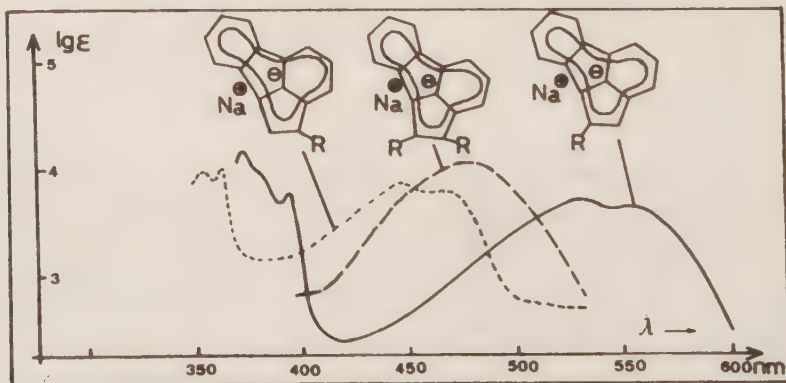
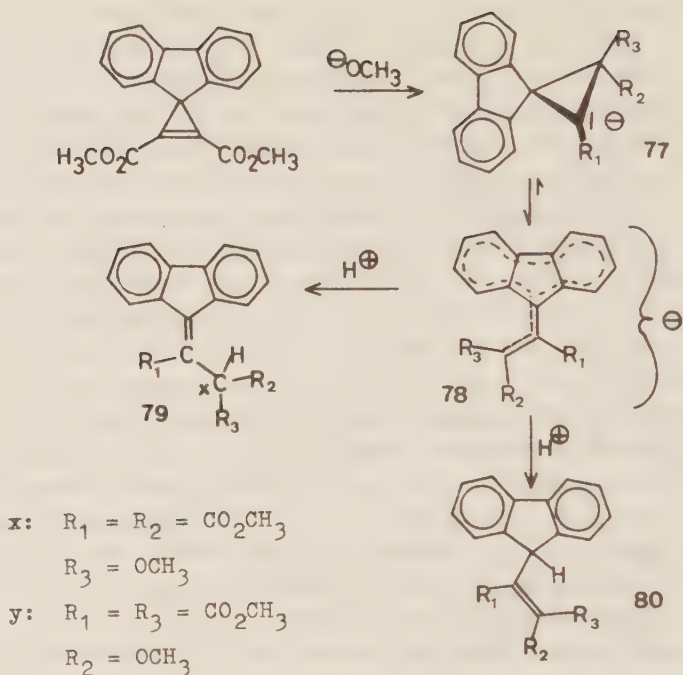


Abb. 39 : Anionenspektren von 74s, t, u (in Dimethylsulfoxid/Äthanol 50:1, $10^{-2} \text{ m NaOC}_2\text{H}_5$).

3.3 Reaktionen der 3.3-Biphenylencyclopropene mit Basen

Während unter der Einwirkung von Säuren eine Van Alphen-Umlagerung ¹³¹⁾ der Pyrazolenine in die Pyrazole begünstigt wird, findet bei der Einwirkung von Basen auf die Cyclopropene 72 eine spontane - bisher noch nicht beobachtete - Umlagerung statt. Diese Umlagerung wurde am Cyclopropen 72 näher untersucht. Wird eine Lösung dieser Verbindung in DMSO mit wenig alkoholischer KOH bei Raumtemperatur versetzt, so tritt sofort eine intensive Rotfärbung ($\lambda_{\text{max}} = 505\text{nm}$) auf, die beim Ansäuern wieder verschwindet. Eine eindeutige Reaktionsaufklärung konnte mit Hilfe einer spektroskopischen Untersuchung eines säulenchromatographisch aufgetrennten Reaktionsgemisches erhalten werden, das durch Protonierung einer tiefrot-gefärbten Lösung des Propens 72s gewonnen wurde. Diese Lösung wurde in einem Thunberg-Rohr durch äquimolaren Umsatz des Propens 72s mit Natriummethylat in DMSO hergestellt.

Danach wird das Kohlenstoffatom C-1 oder C-2 des Cyclopropenringes nukleophil durch OCH_3^- angegriffen (s. folgendes Reaktionsschema), wobei das Cyclopropylanion 77 entsteht. Dieses geht offenbar in einer elektrocyclischen Reaktion in das tiefrot-gefärbte Allylanion 78 über. Bei thermischem Verlauf der elektrocyclischen Reaktion ist nach Woodward-Hoffmann eine konrotatorische Ringöffnung zu erwarten. Das Propenylanion 78 ist das gemeinsame Anion der doppelbindungsisomeren aciden Verbindungen 79 und 80. Entsprechend der Elektronendichteverteilung in 78 konnte bei einer kinetisch kontrollierten Protonierung die Verbindung 80x in überwiegendem Maße erhalten werden.



Während 80x im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben dem Aromatenmulti-
plett bei $\delta = 7,06-7,68$ und dem aciden Proton in 9-Stel-
lung bei $\delta = 5,11$ drei Signale bei $\delta = 3,76, 3,54$ und $3,22$
erkennen läßt, die in dieser Reihenfolge den Substituenten
 $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_1$ zugeordnet werden können, ist im Spektrum von
79 infolge der Einebnung von R_1 ein Doppeldublett
($\delta = 7,85, J = 1,5$ bzw. 8 Hz) aus dem Aromatenmulti-
plett ($\delta = 7,06-7,89$) nach niederem Feld verschoben. Das
acide Proton erscheint bei $\delta = 5,46$; R_1 bei $\delta = 3,81$, R_2
und R_3 bei $3,66$ und $3,43\text{ppm}$. Im Massenspektrum von 80x
kann neben dem Molpeak bei $m/e = 338$ ein Fragmentpeak bei
 291 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$) beobachtet werden, der auf die Bildung

eines Anhydrids hinweist. Im UV/VIS-Spektrum ist für 79 der typische Fluorenyliden-Chromophor, für 80 dagegen die für Fluoren typischen Absorptionsbanden zu erkennen (s. Abb. 40).

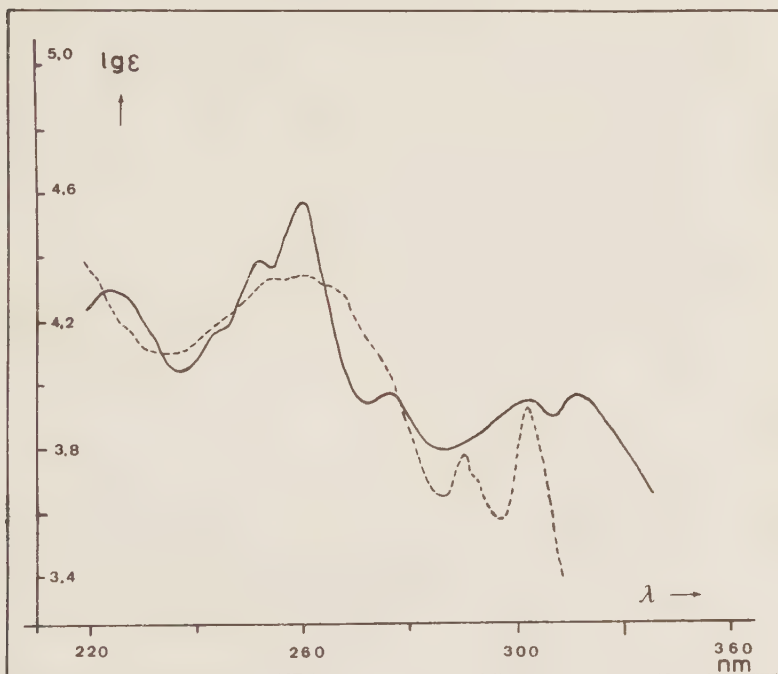


Abb. 40: UV-Spektrum vom Hauptprodukt 80 (—) und Nebenprodukt 79 (- - -) (in n-Heptan).

Da das Carbanion 77 auch ausgehend von einer entsprechenden 3.3-Biphenylen-cyclopropanverbindung mit Basen erhalten werden kann, könnte auch hier eine entsprechende Umlagerung stattfinden. Von einer möglicherweise "tiefgreifenden Umlagerung" sprachen schon Horner und Lingau (in einer kleinen Anmerkung) bei ihren Untersuchungen über Cyclopropanssysteme ¹³⁷⁾, ohne diesem Phänomen weiter nachzugehen.

3.4 Weitere Synthesen

Bei der Darstellung substituierter Indenofluorene konnte festgestellt werden, daß die für die unsubstituierte Verbindung glatt verlaufende Synthese nach Shechter gerade bei der Einführung funktioneller Gruppen in 7.8-Stellung entweder ganz versagte oder nicht unproblematisch war. Es zeigte sich, daß schon die Darstellbarkeit von entsprechend substituierten Ausgangsverbindungen wie 9-Diazo-fluorene und Spirofluorenindazole begrenzt ist, aber auch durch den besonderen Verlauf der Indazolfragmentierung in 7-Stellung substituierte Indenofluorene nicht erhalten werden konnten (vgl. z.B. die Regiospezifität bei der Thermolyse von 18m, 18n).

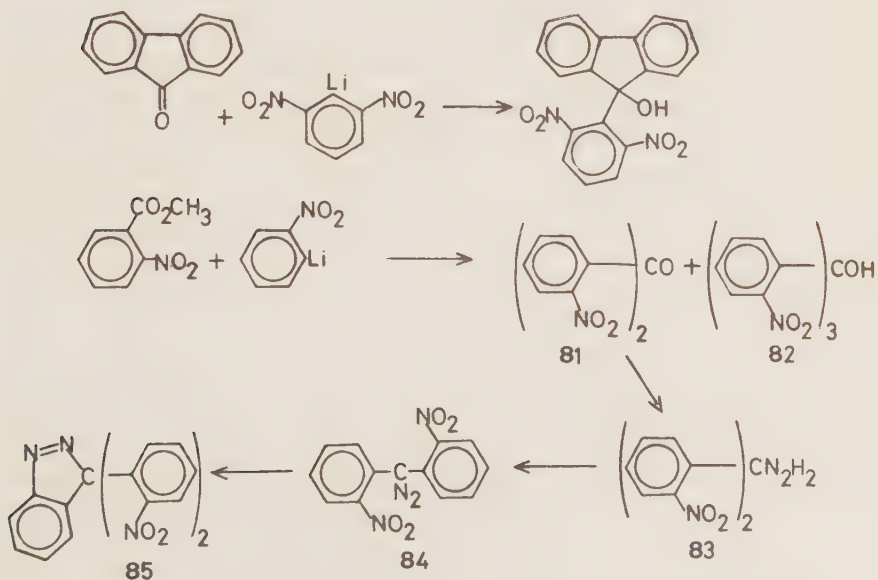
Lediglich im Fall des methoxycarbonyl-substituierten Indazols 18f gelang es, eine Esterfunktion in die 7-Stellung (aber nur mit geringen Ausbeuten) einzuführen.

Der Ester 28f erwies sich als eine äußerst thermolabile Verbindung. Sowohl bei den Versuchen, den Ester sauer oder alkalisch zu verseifen, als auch beim Umsetzen mit Hydrazinhydrat (sauer katalysiert), die freie Carbonsäure bzw. das Hydrazid für einen Curtius- bzw. Schmidt-Abbau zu gewinnen, war mit der überwiegenden Bildung von Fluoraden verbunden. Die Versuche 7-Aminoindenofluoren auf diesem Wege zu erhalten, wurden deshalb abgebrochen.

Um für eine weitere ortho-Überbrückung des Fluoradens geeignete Ausgangsverbindungen zu erhalten, wurden deshalb andere Wege eingeschlagen.

Es wurde zunächst versucht durch metallorganische Reaktionen 9-(2'.6'-Dinitro)phenylfluoren zu gewinnen. Dabei wurde bei tiefen Temperaturen (-60°C) 2-Nitrobrombenzol bzw. 2.6-Dinitrochlorbenzol mit Fluorenyllithium umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten konnten chromatographische Produkte wie 9.9'-Bifluorenyl, Dinitrobiphenylsysteme und 9-(Nitro)-phenyl-9.9'-bifluorenyl u.a. isoliert werden, die auf

Ummetallierungsreaktionen schließen ließen. Bei den weiteren Reaktionen wurde deshalb die Reaktionstemperatur weiter erniedrigt. G. Köbrich et al. gelang es bei -100°C 2-Nitro- bzw. 2,6-Dinitrophenyllithium zu carboxylieren (138, 139, 140). Entsprechend wurde versucht, Fluorenon mit 2,6-Dinitrophenyllithium bzw. 2-Nitrophenyllithium mit 2-Nitrobenzoesäuremethylester unter Argonatmosphäre und peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß bei -105°C umzusetzen. Die Nitrophenyllithiumlösungen wurden durch Reaktion von Phenyllithium mit den entsprechenden Nitrobrombenzolen erhalten. Während im ersten Fall chromatographisch ein thermolabiles rotes Produkt isoliert werden konnte, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte, wurde im zweiten Fall neben einer geringen Menge eines schwarzen Produkts das schon bekannte 2,2'-Dinitrobenzophenon in hoher Ausbeute erhalten.



Das schwerlösliche Hydrazon 82 konnte für die weitere Synthese von 85 aber leider noch nicht in die entsprechende Diazoverbindung 84 überführt werden.

Versuche, die Überbrückung der 7.8-Stellungen im Indenofluoren durch direktes Erhitzen von Fluoraden (mit und ohne Katalysatoren) nach Art einer Scholl-Reaktion¹⁴¹⁾ oder durch eine Gasphasendehydrierung am Pd-Kontakt zu erreichen, hatten keinen Erfolg. Wie schon erwähnt, konnte hier neben unumgesetztem Indenofluoren 9-Phenylfluoren und Difluoradenyl erhalten werden.

4. Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und sind nicht korrigiert. - In dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden DC-Karten SI F (Riedel de Haen) verwendet. - Kieselgel (0.063-0.02mm) der Fa. Woelm diente als stationäre Phase bei der Säulenchromatographie. - Für die analytische Gaschromatographie wurde ein Gerät Perkin-Elmer 900 F6, für die präparative Gaschromatographie ein Gerät Perkin-Elmer F21 verwendet. - Unter Aufarbeiten ist das Aufnehmen in dem angegebenen Lösungsmittel, Neutralwaschen der organischen Phase, Trocknen über Na_2SO_4 , Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum am Rotationsverdampfer zu verstehen. - Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem 60-MHz-, 100-MHz- bzw. 80-MHz-Gerät der Fa. Varian (A60-A, XL-100, CFT 20), die Massenspektren wurden mit den Geräten GNOM oder CH-5-DF der Fa. Varian aufgenommen. - Die Registrierung der ESR-Spektren erfolgte mit Hilfe einer Durchflußapparatur an einem Varian E-9-Gerät bzw. an einem AEG-Gerät. - Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten ein Perkin-Elmer 257 sowie ein Beckmann IR 12. - Die Elektronenspektren wurden mit einem Beckmann UK 2A-Spektralphotometer aufgenommen. - Das Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der FU Berlin führte die Elementaranalysen und dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmungen durch. -

Für die Aufnahme der NMR-Spektren sei Frau Bunjevác, Frl. G. Dreke und Frl. M. Brauer, insbesondere Herrn Dr. K. Roth, für die Massenspektren Frau B. Donners, insbesondere Herrn Dr. E. Holzmann, für die IR-Spektren Frau E. Sommer, für die Unterstützung bei den gaschromatographischen Untersuchungen Herrn Dr. W. Lamer gedankt. Mein besonderer Dank gilt vor allem Frau E. Ewest für ihre stete

Hilfsbereitschaft sowie Frau U.Kamprath und Frl. G.Witzmann für die Ausführung der Elementaranalysen. Für die Aufnahme und Diskussion der ESR-Spektren danke ich besonders Herrn Th.Rakowsky und Herrn H.Krohn sowie Frau Dr. S.Oestreich.

4.1 tert.-Butylierung von Fluoren

4.1.1 Allgemeine Vorschriften

tert.-Butylierung von Fluoren:

0.1-0.3 mol Fluoren werden in dem jeweiligen wasserfreien Lösungsmittel (50-120 ml) gelöst, mit tert.-Butylchlorid versetzt und die Reaktionsmischung gegebenenfalls abgekühlt. Der Katalysator wird bei der angegebenen Temperatur unter kräftigem Rühren portionsweise im Verlaufe von ca. 40 min hinzugefügt. Nach mehrstündigem Rühren bei der angegebenen Temperatur wird unter Kühlung zunächst mit 120 ml 5n HCl und anschließend mit 50-150 ml Dichlormethan versetzt. Nach dem Aufarbeiten wird das erhaltene Rohprodukt gaschromatographisch untersucht. Einige ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 5 (s.S. 41) zusammengefaßt.

Gaschromatographische Produktanalyse:

Eine Probe des Rohprodukts in Benzol wird unter folgenden Bedingungen analysiert: FID, 1% Silicongummi OV 17 auf Chromosorb G, 3.6 m x 1/8"; Temperatur 150-230 C, 3°C/min; Trägergas He, 30ml/min. Das Chromatogramm zeigt, nach steigenden Retentionszeiten geordnet, zunächst die Peaks für die Mono-tert.-butylfluorene zuletzt den Peak für das Tetra-tert.-butylfluoren (Abb.3). Die Fläche unter den Peaks wurde bei der Ausbeuteberechnung der Menge des betreffenden Isomeren proportional angesetzt. Die einzelnen Peaks wurden mit Hilfe authentischer Proben (s.unten) bestimmten Isomeren zugeordnet.

Oxidation des rohen tert.-Butylierungsprodukts und Trennung der isomeren Fluorenone:

35g des rohen tert.-Butylfluoren-Gemischs und 150g Natriumdichromat werden in 200 ml Eisessig ca. 8-10 h zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit ist im DC (Laufmittel: Benzol) neben den gelben Fluorenon-Flecken nur noch eine farblose Kohlenwasserstoffkomponente (2h) zu erkennen. Nach dem Abkühlen wird mit 400 ml Wasser versetzt und mit Benzol aufgearbeitet. Der Rückstand der benzol. Phase wird in 10-g-Portionen an einer Kieselgelsäule (6x120 cm) mit Benzin (40-80°C): Benzol=9:1 als Laufmittel chromatographiert. Zunächst werden die Produkte 2h und 3g, danach mit Benzin: Benzol=7:3 die tert.-Butylfluorenone 3f und 3c eluiert (s.Blockschema auf S. 18). Die Fluorenone 3a und 3d bzw. 3b, 3e und Fluorenon besitzen praktisch gleiche R_f -Werte, so daß anschließend mit Benzol:Benzin=1:1 nur Gemische aus 3a/3d bzw. 3b/3e/3 eluiert werden können. Bei Verwendung sehr langer Säulen (200 cm) können beim Auftragen nur geringer Mengen (1-2g) dieser Gemische jeweils aus dem Vorlauf der Fraktionen geringe Mengen (Fraktionssammler) an 3d und 3e bzw. aus dem Nachlauf 3a, nicht aber 3b erhalten werden. Zur Gewinnung von 3b werden zur besseren Auftrennung diese Gemische zu den entsprechenden Fluoren-Gemischen reduziert (s.unten) und einer präparativen GC unterworfen (5% Silicongummi SE 52 auf Chromosorb C, 2.7m, 3/8"; Säulentemperatur 250°C bis 200°C; Trägergas N_2 , 120 ml/min). Die dabei erhaltenen Fraktionen (s.Text und Blockschema) werden schließlich durch Chromsäureoxidation in die Fluorenone 3a, 3b, 3d und 3c überführt und erneut durch Säulenchromatographie aufgetrennt. Die analyt. Daten der Fluorenone 3 sind in Tabelle 1 (s.S. 13) zusammengefaßt.

Reduktion der Fluorenone 3 zu den Fluorenonen 2:

Je 0,5 g der Fluorenone 3a-g werden mit 20 ml Hydrazinhydrat in einem Bombenrohr 18 h auf 180°C erhitzt. Nach dem

Abkühlen wird mit Chloroform aufgearbeitet. Die Fluorene 2a-e fallen dabei in quantitativer Ausbeute DC-einheitlich an und werden aus Äthanol umkristallisiert. Die Tri-tert.-butylfluorenone 3f, g setzen sich unter den gewählten Bedingungen nur zu ca. 20% um; die Fluorene werden durch Säulenchromatographie in Benzol von den Fluorenonen getrennt und aus Äthanol/Benzin umkristallisiert. Die charakteristischen Daten der Fluorene sind in Tabelle 2 (s.S.15) zusammengefaßt.

Umalkylierung der tert.-Butylfluorene:

0,5 g des tert.-Butylfluorens 2 in 20 ml absol. CS_2 werden mit einer Spatelspitze Aluminiumtrichlorid versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird aufgearbeitet. Die gaschromatographische Untersuchung des erhaltenen Produkts zeigt, daß die tert.-Butylfluorene 2a-h gebildet werden.

Überführung der Fluorene 3 in die Methylfluorenole 4:

Zu 0,5 g der Fluorenone 3a-g in ca. 30 ml absol. Äther wird solange 1,5 ml äther. Methylmagnesiumjodid-Lösung getropft, bis die gelbe Fluorenon-Farbe verschwunden ist. Nach 30 min Rühren wird mit gesätt. NH_4Cl -Lösung in der Kälte hydrolysiert. Die äther. Phase wird aufgearbeitet; die anfallenden Methylcarbinole werden aus Pentan umkristallisiert. Die charakteristischen Daten sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. - 3h setzt sich unter den gewählten Bedingungen nicht mit dem Grignard-Reagenz um.

Ermittlung der Verschiebungsparameter α der Methylfluorenole 4 bzw. der Acetoxyverbindungen 6 ($\text{R} = \text{COCH}_3$) mit Eu(fod)_3 :

10-20 mg der zu untersuchenden Substanz 4 bzw. 6 in 0,5 ml TMS-haltigem Tetrachlormethan oder Deuterotrichlormethan werden im Probenröhrchen portionsweise mit mg-Mengen (Wägung ist nicht erforderlich) Eu(fod)_3 versetzt und die

Tab. 12 Charakterisierung und analytische Daten der 9-Methyl-tert.-butyl-fluorene 4

9-Methyl-R- fluorenol-(9) R =	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		Mol.- Masse ^{a)}
			C	H	
2-tert.-butyl- (<u>4a</u>)	121-122°C	C ₁₈ H ₂₀ O (252.4)	Ber. 85.67 Gef. 85.65	7.99 8.16	252
3-tert.-butyl (<u>4b</u>)	98-99°	C ₁₈ H ₂₀ O (252.4)	Ber. 85.67 Gef. 85.55	7.99 8.19	252
2,7-di-tert.-butyl- (<u>4c</u>)	168-169°	C ₂₂ H ₂₈ O (308.5)	Ber. 85.66 Gef. 85.93	9.15 9.37	308
2,6-di-tert.-butyl- (<u>4d</u>)	104-105°	C ₂₂ H ₂₈ O (308.5)	Ber. 85.66 Gef. 85.65	9.15 9.54	308
3,6-di-tert.-butyl- (<u>4e</u>)	153-154°	C ₂₂ H ₂₈ O (308.5)	Ber. 85.66 Gef. 85.90	9.15 9.58	308
1,3,6-tri-tert.-butyl- (<u>4f</u>)	182°	C ₂₆ H ₃₆ O (364.6)	Ber. 85.66 Gef. 85.93	9.95 10.35	364
1,3,7-Tri-tert.-butyl- (<u>4g</u>)	119-120°	C ₂₆ H ₃₆ O (364.6)	Ber. 85.66 Gef. 85.48	9.95 10.26	364

^{a)} Massenspektrometrisch bestimmt.

Spektren registriert. Die Konzentration an Verschiebungsreagenz wird solange erhöht, bis die Auffächerung der NMR-Signale erfolgt ist. Die gegenüber TMS bei verschiedenen Eu(fod)_3 -Konzentrationen gemessenen chemischen Verschiebungen (in Hz) der einzelnen Signale werden gegen die beobachtete chemische Verschiebung der Methyl- bzw. Acetoxymethyl-Protonen in einem Koordinatensystem aufgetragen und die Steigungen α der sich ergebenden Geraden bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

Ermittlung der Komplexstabilitätskonstanten:

a) Bestimmung von K durch Messung der Kurven $\delta = f(m)$:

Es werden 5, 10, 20, 40 und 60 mg Verschiebungsreagenz in die NMR-Meßröhrchen eingewogen und schnell verschlossen. Zu den ersten vier Einwaagen werden 0,5 ml einer 1,0-3,0 10^{-2} M Stammlösung der Substanzen in CCl_4 mit Hilfe einer automat. Mikrobürette hinzugegeben. Diese Proben werden gut durchgeschüttelt, auf 40°C temperiert und mit einem Kernresonanzgerät der Type Varian A-60 A bzw. XL-100 vermessen. Dabei ist es erforderlich, solange zu warten, bis keine Änderungen in den chem. Verschiebungen mehr zu beobachten sind. Die Lösungen werden dann in 0,1-0,2 ml-Portionen mit der Stammlösung verdünnt, temperiert und erneut vermessen, bis das Gesamtvolumen an Lösung in den Meßröhrchen ca. 2,0 ml beträgt. Die relativ zum TMS-Signal gemessenen effektiven chem. Verschiebungen werden in Abhängigkeit von dem Molverhältnis $m = [\text{VR}] / [\text{S}]$ aufgetragen. Zur Bestimmung der δ_{∞} -Werte werden zu der 60 mg Einwaage nur 0,1-0,2 ml Stammlösung und ca. 1,8 ml Lösungsmittel gegeben. Meßdaten und berechnete Werte sind in den Tabellen 13 - 15 zusammengefaßt.

b) Messung der linearen Beziehung $\delta_1 = f\left(\sqrt{\frac{\delta_1}{C_S^0}}\right)$:

Zur Bestimmung der K-Werte nach dieser Methode, werden Lösungen äquimolarer Mengen der Substratverbindung und des

Tab.13

a) Messung von $\delta = f(m)$ von 9-Methylfluorenol mit
 Eu(fod)_3 in CCl_4 :

Einwaage	ml Lösung	m	δ_{CH_3} [Hz]	δ [Hz]	δ [Hz]	δ [Hz]	δ [Hz]	K [l/mol]	δ_{CH_3} [Hz]	m
mg Eu(fod)_3				H-1.8	H-2.7	H-3.6	H-4.5		(berechnet)	
8,9	0,5	0,4063	319	605	544	507	507	85	157,2	0,1
	1,0	0,2034	214	508	434	459	459	84	213,6	0,2
13,34	0,5	0,3327	510	738	616	577	562	96	267,5	0,3
	1,0	0,41313	324	610	546	519	504	82	320,4	0,4
	1,5	0,27942	260	558	516	492	490	97	366,4	0,5
24,93	0,5	1,1413	595	789	647	611	539	92	411,9	0,6
	0,8	0,7136	463	696	595	560	546	95	451,8	0,7
	1,1	0,51900	372	643	563	538	524	95	499,0	0,8
	1,4	0,40773	319	600	440	515	535	83	522,6	0,9
40,96	0,5	1,8676	715	850	673	617	601	99	552,7	1,0
	1,0	0,9338	536	751	625	590	572	91	579,5	1,1
	1,5	0,6225	419	674	582	550	537	87	603,2	1,2

 $\bar{K} = 89 \text{ l/mol}$
 $\delta_{\text{CH}_3} = 93,5 \text{ Hz}$

 Stammlösung: $C = 4,2048 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
 $\delta_{\text{CH}_3} = 856 \text{ Hz}$
Tab.14

a) Messung von $\delta = f(m)$ von 4c mit Eu(fod)_3 in CCl_4 :

Einwaage	ml Lösung	m	δ_{CH_3} [Hz]	δ [Hz]	δ [Hz]	δ [Hz]	K [l/mol]	δ_{CH_3} [Hz]	m
mg Eu(fod)_3				H-1.8	H-4.5	H-3.6		(berechnet)	
10,52	0,5	0,9435	335	619	505	477	57,2	162,5	0,2
	0,8	0,5272	262	567	493	461	57,9	213,7	0,4
	1,1	0,383	221	438	471	451	56,3	263,9	0,6
25,13	0,5	2,015	463	709	539	501	45,0	312,7	0,3
	0,8	1,259	337	653	516	495	47,1	351,0	1,0
	1,1	0,9159	337	620	505	477	49,9	384,2	1,2
32,81	0,5	2,630	509	740	555	515	43,4	413,0	1,4
	0,8	1,644	429	682	530	495	44,3	438,1	1,6
	1,1	1,195	371	644	514	494	44,5	459,9	1,8
56,94	0,5	4,565	604	807	582	534	53,1	478,9	2,0
	0,8	2,853	536	762	567	526	48,9	495,6	2,2
	1,1	2,075	493	725	554	516	48,6	510,3	2,4

 $\bar{K} = 49,7 \text{ l/mol}$
 $\delta_{\text{CH}_3} = 99,5 \text{ Hz}$

 Stammlösung: $C = 2,3971 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
 $\delta_{\text{CH}_3} = 710 \text{ Hz}$

Tab. 15a) Messung von $\delta = f(m)$ von 4g mit Eu(fod)_3 in CCl_4 :

Einwaage mg Eu(fod)_3	ml Lösung	m	δ_{CH_3} [Hz]	K [l/mol]	m	δ_{CH_3} [Hz] (berechnet)
7,4	0,8	0,7177	123	14,3	0,3	115,4
	1,1	0,5219	120	15,2	0,6	121,2
20,78	0,5	2,975	154	14,4	0,9	126,7
	0,8	1,859	141	14,5	1,2	131,7
	1,1	1,352	134	14,7	1,5	136,3
27,27	0,5	3,904	164	15,0	1,8	140,6
	0,8	2,440	154	16,1	2,1	144,6
	1,1	1,775	142	16,0	2,4	148,5
41,498	0,5	5,9417	179	15,2	2,7	151,8
	0,8	3,7136	161	14,3	3,0	155,1
	1,1	2,7008	152	14,9	3,3	158,1
$\bar{K} = 14,9 \text{ l/mol}$						

 $\delta_0 = 109 \text{ Hz}$ Stammlösung: $C = 1,3431 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ $\delta_\infty = 242 \text{ Hz}$ **Tab. 16**b) Messung von $\delta_i = f\left(\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S}}\right)$ von 9-Methylfluorenlmit Eu(fod)_3 in CCl_4 :

Lösung	C_S^0	-CH ₃			H-1,4			H-2,7		
Nr.	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$\delta \text{ Hz}$	$\delta_i \text{ ppm}$	$\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S}}$	$\delta \text{ Hz}$	$\delta_i \text{ ppm}$	$\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S}}$	$\delta \text{ Hz}$	$\delta_i \text{ ppm}$	$\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S}}$
1	0,15174	586	8,191	7,347	748	8,116	5,806	569	2,133	3,749
2	0,03034	446	5,860	13,901	643	7,266	10,522	524,5	1,301	6,771
3	0,00606	293	3,308	23,346	—	—	—	—	—	—
4	0,06069	508	6,891	10,655	—	4,20	8,319	544	1,716	5,318
5	0,01820	409,5	5,25	16,979	693	3,083	13,012	511	1,166	9,004
1+0,5	0,07587	523	7,140	9,702	711,5	4,508	7,708	551	1,833	4,915
4+0,5	0,03034	450	5,925	13,972	652,5	3,525	10,77	528	1,45	6,912

Tab. 17

b) Messung von $\delta_i = f\left(\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^0}}\right)$ von 4c mit Eu(fod)_3 in CCl_4 :

Lösung	$C \cdot 10^{-3}$	-CH ₃			2,7-C(CH ₃) ₃		
		δ Hz	δ _i ppm	$\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^0}}$	δ Hz	δ _i ppm	$\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^0}}$
1	164,275	494	6,616	6,346	93	0,05	0,551
2	32,855	337,5	4,209	12,045	92	0,0333	1,007
3	6,571	246,5	2,49	19,47	91,5	0,025	1,95
4	66,7091	429,5	5,54	9,193	91	0,0166	0,503
5	19,713	323	3,76	13,82	91,5	0,025	1,126

H-1.8			H-4.5			H-3.6		
δ Hz	δ _i ppm	$\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^0}}$	δ Hz	δ _i ppm	$\frac{\delta_i}{C_S^0}$	δ Hz	δ _i ppm	$\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^0}}$
745	5,1	5,571	547	1,8	3,31	507	1,133	2,626
625	3,1	9,713	504,5	1,091	5,76	476	0,616	4,332
—	—	—	—	—	—	—	—	—
690,5	4,19	7,926	523,5	1,491	4,76	493,5	0,903	3,717
605	2,95	12,041	500,5	1,025	7,21	474,5	0,591	5,473

Tab. 18

b) Messung von $\delta_i = f\left(\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^0}}\right)$ von 4a mit Eu(fod)_3 in CCl_4 :

Lösung	C_S^0	-CH ₃			1-C(CH ₃) ₃			7-C(CH ₃) ₃		
		δ Hz	δ _i ppm	$\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^0}}$	δ Hz	δ _i ppm	$\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^0}}$	δ Hz	$\sqrt{\frac{\delta_i}{C_S^0}}$	δ _i ppm
1	0,1	239	1,035	3,309	203	0,545	2,334	148	1,072	0,115
2	0,02	223	0,435	4,663	176,9	0,223	3,339	142	1,658	0,055
3	0,004	193,5	0,140	5,916	162	0,075	4,33	139,2	2,06	0,017
4	0,04	243	0,635	4,138	189	0,345	2,936	145	1,457	0,085
5	0,008	201	0,215	5,184	165	0,105	3,622	139	1,767	0,025

Verschiebungsreagenzes in CCl_4 hergestellt und eine Verdünnungsreihe bereitet. Hierzu wird die ca. 0,1 m Stammlösung (ca. 5 mal) um den Faktor 10 mit dem Lösungsmittel verdünnt. Die gemessenen chem. Verschiebungen δ_i (ppm) werden gegen $(\delta_i/\text{C}_\text{S}^\circ)^{1/2}$ aufgetragen. Die gemessenen Werte sind in den Tabellen 16, 17 und 18 zusammengefaßt.

4.1.2 Spezielle Vorschriften

2-tert.-Butyl-fluoren (2a):

25 g (0,15 mol) Fluoren und 10 g (0,11 mol) tert.-Butylchlorid in 120 ml Nitrobenzol/Schwefelkohlenstoff (2:1) werden bei -10°C portionsweise mit insgesamt 2 g AlCl_3 versetzt. Nach 3 h Rühren bei -10°C werden unter Rühren und weiterer Abkühlung 120 ml 4n HCl und unmittelbar anschließend 150 ml Dichlormethan hinzugefügt. Die organische Phase wird aufgearbeitet, die Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert und der Rückstand durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol gereinigt. Dabei fallen 11 g (31% d.Th.) 2a vom Schmp. $124-126^\circ\text{C}$ an. Analytische Daten s. Tab. 2 .

2.7-Di-tert.-butyl-fluoren (2c):

Analog voranstehender Vorschrift mit 25 g (0,15 mol) Fluoren und 30 g (0,32 mol) tert.-Butylchlorid. Das durchkristallisierte Rohprodukt wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert: 27 g (65% d.Th.) vom Schmp. 123°C (Lit. ³¹⁾: Schmp. 122°C).

1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-fluoren (2h):

Analog voranstehender Vorschrift werden 50 g (0,3 mol) Fluoren mit 150 g (1,6 mol) tert.-Butylchlorid in 100 ml Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von 5 g AlCl_3 umgesetzt. Es wird 3 h bei 0°C und 5 h bei ca. 20°C gerührt. Dann wird mit 200 ml 5n HCl hydrolysiert und mit Benzol ausge-

schüttelt. Die vereinigten benzol. Phasen werden aufgearbeitet und liefern 110 g rohes tert.-Butylierungsprodukt. Dieses wird in 650 ml Eisessig mit 490 g Natriumdichromat in der Siedehitze im Verlauf von ca. 10 h oxidiert. Die erhaltene Reaktionsmischung wird mit 500 ml Wasser versetzt und mehrfach mit Benzol (insgesamt 400 ml) ausgeschüttelt. Nach dem Aufarbeiten wird der Rückstand der benzol. Phase in Benzin/Benzol (9:1) an einer Kieselgel-Säule (6x120 cm) chromatographiert. Der farblose Vorlauf liefert nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 14 g (12% d.Th.) 2h, farblose Kristalle vom Schmp. 212-213°C. - Analyse und NMR-Daten: siehe Tab. 2 (S.15). - 2h läßt sich in Dimethylsulfoxid mit Äthanol. Kalilauge zum entsprechenden gelbroten Fluorenylanion deprotonieren.

9-Brom-1.3.6.8-tetra-tert.-butyl-fluoren (5h):

3,2 g (8,2 mmol) 2h und 1,5 g (8,4 mmol) N-Brom-succinimid in 10 ml absol. Tetrachlormethan werden nach Zugabe von 10 mg Azoisobuttersäurenitril solange unter Rückfluß gekocht, bis sich kein N-Brom-succinimid mehr absetzt. Es wird heiß filtriert. Im Filtrat kristallisiert 5h aus. Aus Benzin 3,5 g (90% d.Th.) vom Schmp. 207-208°C.

$C_{29}H_{41}Br$ (469,6) Ber. C 74,18 H 8,80
 Gef. C 74,25 H 9,14
 Mol.-Gew. 469 (massenspekt.)

9-Acetoxy-1.3.6.8-tetra-tert.-butyl-fluoren (6h, R = COCH₃):

Zu einer siedenden Lösung von 3,6 g 5h in 175 ml Eisessig werden 7,2 g $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$ gegeben. Nach 2 h Kochen kristallisieren beim Abkühlen auf Raumtemperatur 3,3 g (96% d.Th.) 6h in farblosen Blättchen vom Schmp. 282-283°C (n-Pentan-Äthanol) aus. - 1H -NMR(CCl_4): δ = 1.40 (18H, s, tBu), 1.48 (18H, s, tBu), 1.87 (3H, s, COCH₃), 6.60 (1H, s, H-9), 7.34 (2H, d, J=1.8Hz, arom. H), 7.63 (2H, d, J=1.8Hz, arom. H).

$C_{31}H_{44}O_2$ (448,7) Ber. C 82,98 H 9,88
 Gef. C 82,74 H 9,55
 Mol.-Masse: 448 (massenspektr.)

1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-fluorenol-(9) (6h, R = H):

2 g der Acetoxyverbindung 6h werden in 20 ml 10-proz. Äthanol. Kalilauge 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Neutralisieren mit 2n HCl wird mit Äther aufgearbeitet: 1,6 g (90% d.Th.) vom Schmp. $178^{\circ}C$ (aus Äthanol/Benzin). - 1H -NMR (CCl_4): δ = 1.39 und 1.55 (je 18H, s, tBu), 6.07 (1H, s, OH), 6.26 (1H, s, H-9), 7.05 und 7.49 (je 2H, d, J=1.8Hz, aromat. H). - IR (CCl_4): 3590 cm^{-1} (nicht assoziiertes OH).
 $C_{29}H_{42}O$ (406,7) Ber. C 85,66 H 10,41
 Gef. C 85,56 H 10,48
 Mol.-Masse: 406 (massenspektr.)

1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-fluorenol (3h):

1,2 g des voranstehend beschriebenen Fluorenols 6h und 0,4 g $Na_2Cr_2O_7$ werden in 75 ml 90-proz. Essigsäure solange zum Sieden erhitzt, bis kein Ausgangsprodukt im DC mehr nachweisbar ist. (Die Oxidationsdauer ist möglichst kurz zu wählen, da 3h oxidativ rasch weiter abgebaut wird). Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und mit Benzol aufgearbeitet. SC des Rohproduktes in Benzol liefert als zuerst eluierte Komponente 100 mg (12% d.Th.) 3h vom Schmp. $195^{\circ}C$ (aus Äthanol). - Analytische Daten und NMR-Spektrum: s.Tab.1.

9-Acetoxy-1.3.6-tri-tert.-butyl-fluoren (6f) (R = $COCH_3$):

0,9 g 3f werden mit $LiAlH_4$ in Äther wie üblich reduziert. Das erhaltene Rohprodukt wird in 2 ml Pyridin mit 2 ml Acetanhydrid 30 min auf dem Wasserbad erhitzt. Es wird auf Wasser gegossen und das sich abscheidende Rohprodukt aus 90-proz. Äthanol umkristallisiert: 0,96 g (95% d.Th.) vom

Schmp. 125°C. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.40/1.43 (27H, jeweils breite s), 2.08 (3H,s), 6.99 (1H,s), 7.1 - 7.8 (5H,m, arom. H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (392,6) Ber. C 82,61 H 9,24

Gef. C 82,51 H 9,55

Mol.-Masse: 392 (massenspektr.)

1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-fluorenyl (7h):

Eine Lösung von 5h in absol. und sauerstofffreiem Benzol wird in einem Thunberg-Rohr mit Quecksilber geschüttelt, wobei sich das rote 1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-fluorenyl (7h) bildet. - UV/VIS-Spektrum s.S.47 .

Die Lösung zeigt ein ESR-Signal, welches durch Kopplung mit H-9 ($a_{\text{H-9}} = 13.058 \text{ G}$) in ein Dublett aufgespalten ist. Ein HFS-Spektrum konnte trotz zahlreicher Versuche nicht aufgenommen werden.

Zur UV/VIS-spektroskopischen Untersuchung des Radikals wird in einer Verdünnungsapparatur (s.Abb.S.48) eine ca. $4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ Lösung von 7h in Benzol bereitet, indem an einem Hochvakuumstand absol. Benzol in die vorher mehrmals i.Vak. ausgeheizte Apparatur eindestilliert und abgeschmolzen wird (Ergebnis s. Text).

Bis-(1.3.6.8-tetra-tert.-butyl-fluorenyl)-peroxid (8h):

Zu einer sauerstofffreien Lösung von 70 mg (0,14 mmol) 5h in absol. Benzol wird unter Argonatmosphäre 50 mg Molekularsilber (Merck) hinzugefügt und 30 min gerührt. Anschließend wird zu der roten Lösung des Radikals Luftsauerstoff hinzugelassen, wobei sofortige Entfärbung eintritt. Nach dem Einengen der Lösung kristallisieren 114 mg (95% d. Th.) 8h in farblosen Nadelchen vom Schmp. 176°C (n-Pentan-Äthanol) aus. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.0ppm (18H,s,tBu), 1.34 (18H,s,tBu), 6.11 (1H,s,H-9), 7.14 (2H,d,J=1.8Hz, arom. H), 7.37 (2H,d,J=1.8Hz, arom. H) - MS (70eV): m/e = 811 (M^+), 796 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 780 ($\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - \text{H}$), 405 ($\text{M}^+/2$),

390 ($M^+/2-CH_3$), 375 ($M^+/2-2CH_3$) usw. - IR (KBr): 3470, 2975, 1620, 1475, 1400, 1370, 1250, 965, 900, 880, 750 cm^{-1} .
 $C_{58}H_{82}O_2$ (811,28) Ber. C 85,86 H 10,18
 Gef. C 85,78 H 10,23

4.2 Darstellung der Indenofluorene 28a-p

4.2.1 Darstellung der Ketone

Soweit im Folgenden nicht anders beschrieben, wurden die substituierten Fluorenone nach den in der Literatur ⁶⁸⁻⁷³) angegebenen Vorschriften dargestellt.

1-Isopropyl-fluorenon:

a) 2-Acetamido-2'-isopropyl-benzophenon (11): Unter starkem Rühren werden zu einer Lösung, die durch Umsetzung von 10 g Magnesiumspänen mit 110 g o-Brom-isopropyl-benzol in Äther erhalten wird, 80,5 g Acetylanthranil in 250 ml Benzol und 120 ml Äther während 1 h hinzugesetzt. Das Produkt wird aus verd. Äthanol umkristallisiert: 53 g (68% d.Th.), Schmp. 123°C.

b) Zur Hydrolyse wird das Acetamid mit konz. Salzsäure in Alkohol gekocht. Nach dem Versetzen mit konz. Ammoniak fällt das Benzophenon quantitativ aus. - F_p : 179°C.

c) Eine Lösung von 12 g 2-Amino-2'-isopropyl-benzophenon in 300 ml heißer konz. Salzsäure wird mit 300 ml Wasser verdünnt, auf 0°C abgekühlt und diazotiert durch Hinzufügen einer Lösung von 4,2 g Natriumnitrit in 40 ml Wasser. Nach 10 min wird die Reaktionsmischung schnell auf 90°C erhitzt (Wasserdampfbad) und dann für 12 h bei Raumtemperatur belassen. Das erhaltene gelbe Öl wird an einer kurzen Kieselgel-Säule in Benzol chromatographiert. Aus dem Eluat kristallisieren beim Einengen 5,3 g (43% d.Th.) 1-Isopropyl-fluorenon mit dem Schmp. 97°C (Äthanol/Benzin) aus. -

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.26\text{ppm}$ (6H, d, $J=7.5\text{Hz}$, $-\text{CH}_3$), 3.6 (1H, m, $J=7.5\text{Hz}$, Methin-pr.), 7.03-7.48 (7H, m, aromat. H). - MS (70eV): $m/e = 222$ (M^+), 179 ($\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$). - IR (KBr): 2990, 1675, 1600, 1460, 1305, 1250, 1060, 1016, 915, 770 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ (222,2) Ber. C 86,46 H 5,95
Gef. C 86,70 H 5,72

1-Nitro-fluorenol (73):

Zu 60 ml Chloroform werden unter Rühren und Eiskühlung 13,6 ml 90-proz. Wasserstoffperoxid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Die Mischung wird dann bei Raumtemperatur 15 min weitergerührt. Die so erhaltene klare Lösung wird mit 40 ml Chloroform verdünnt und schnell zum Sieden erhitzt. Der Heizpilz wird entfernt und 9 g 1-Amino-fluorenol in 50 ml Chloroform während 20 min hinzugefügt. Die gelbe Reaktionsmischung wird anschließend unter Rückfluß noch 1 h gekocht und dann in 300 ml Wasser gegossen. Die abgetrennte organ. Phase wird jeweils zweimal erst mit 100 ml 20-proz. NaOH- und dann mit 100 ml 10-proz. HCl-Lösung behandelt. Das Produkt wird aus Methanol-Dioxan umkristallisiert: 6,7 g (65% d.Th.) vom Schmp. 209°C (Lit. ⁷⁴): $187-8^\circ\text{C}$). - $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 7.26-8.26$ (7H, m, aromat. H). - MS (70eV): $m/e = 225$ (M^+), 209 ($\text{M}^+ - \text{O}$), 195 ($\text{M}^+ - \text{NO}$), 179 ($\text{M}^+ - \text{NO}_2$). - IR (KBr): 1715, 1620, 1405, 1300, 1200, 1140, 930 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_3$ (225,2) Ber. C 69,33 H 3,13
Gef. C 69,53 H 3,09

Fluorenol-1-carbonsäuremethylester (71):

a) 50 g (0,247 mol) Fluoranthol werden in 1500 ml Eisessig mit 200 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ unter Rückfluß und starkem Rühren 4 h gekocht. Anschließend wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und über Nacht stehengelassen. Der rote (bisweilen grüne) Niederschlag wird abgesaugt und nach gründlichem

Waschen mit Wasser in konz. NaOH unter Rühren aufgelöst und filtriert. Das Filtrat wird dann mit Salzsäure angesäuert. Falls die Carbonsäure jetzt noch nicht orangegelb ausfällt, wird das Umfällen wiederholt. Treten unlösliche, gelbe Chromsalze auf, so werden diese unter Erwärmen mit konz. Salzsäure behandelt, wobei die Carbonsäure wieder ausfällt. Ausbeute: 34 g (60% d.Th.) vom Schmp. 191°C (Äthanol) (Lit. ⁷¹): $188-190^{\circ}\text{C}$).

b) Die Säure wird durch Kochen mit einem Überschuß an Thionylchlorid in das Säurechlorid überführt, das anschließend methanolysiert wird. Der Ester wird aus Methanol umkristallisiert: 33 g (91% d.Th.) vom Schmp. $96-99^{\circ}\text{C}$.

4.2.2 Darstellung der Fluorenole 13a-c und Fluorenonhydrazone 14a-e

Allgemeine Vorschrift:

Die Fluorenone werden in einer gerade ausreichenden Menge Lösungsmittel in der Siedehitze gelöst. Den Lösungen wird ein Überschuß an 100-proz. Hydrazinhydrat hinzugefügt. Lediglich in den Fällen 14f, 14g und 14k werden Äquimolare Mengen Hydrazinhydrat eingesetzt. Unter Angabe der Lösungsmittel und Reaktionszeiten sind im Folgenden die analyt. Daten der Reaktionsprodukte zusammengefaßt.

1.3.6-Tri-tert.-butyl-fluorenol-(9) (13a):

Unter Verwendung von n-Butanol beträgt die Reaktionszeit 24 h. Das Reaktionsgemisch wird in Benzol chromatographisch aufgetrennt. Nach einem Vorlauf, der unumgesetztes Keton enthält, kann 13a eluiert werden: 1,2 g (30% d.Th.); farblose Kristalle vom Schmp. $121-122^{\circ}\text{C}$ (n-Pentan-Äthanol). - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.37\text{ppm}$ (18H, s, tBu-3.6), 1.49 (9H, s, tBu-1), 5.58 (1H, s, H-9), 7.12-7.5 (5H, m, aromat. H). - MS (70eV): m/e = 350 (M^+), 332 ($\text{M}^+ - \text{HOH}$), 275 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$),

218 ($M^+ - 2tBu$). - IR (CCl_4): 3595, 1600, 1450, 1310, 1170, 1090, 860, 810, 765 cm^{-1} .

$C_{25}H_{34}O$ (350,54) Ber. C 85,66 H 9,77

Gef. C 85,54 H 9,88

1-Isopropyl-fluorenol-(9) (13c):

3 g (13,5 mmol) Keton werden in n-Butanol 4 h mit Hydrazinhydrat gekocht und über Nacht stehengelassen: 2,5 g (85% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 144-5°C. -

1H -NMR (CCl_4): δ = 1.22ppm (3H,d,J=7Hz,-CH₃), 1.25 (3H,d,J=7Hz,-CH₃), 3.44 (1H,m,J=7Hz,Methin-H), 5.33 (1H,s,H-9), 2.08 (1H,s,OH), 7.04-7.5 (7H,m,aromat. H). - MS (50eV): m/e = 224 (M^+), 206 ($M^+ - HOH$), 181 ($M^+ - CH(CH_3)_2$), 163 ($M^+ - HOH - CH(CH_3)_2$). - IR (KBr): 3400, 2885, 1460, 1310, 1190, 1025, 805, 760, 695 cm^{-1} .

$C_{16}H_{16}O$ (224,3) Ber. C 85,67 H 7,18

Gef. C 85,39 H 7,45

1-Methyl-fluorenonhydrazon (14a):

7,2 g (37,1 mmol) Keton werden 3 h in Äthanol mit 2 ml 100-proz. Hydrazinhydrat gekocht: 7,4 g (77% d.Th.) blaß-gelbe Nadeln vom Schmp. 123°C. - 1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 2.59ppm (3H,s,CH₃), 6.26 (2H,s,NH₂), 6.96-7.85 (7H,m,aromat. H). - MS: m/e = 208 (M^+), 193 ($M^+ - CH_3$), 163 ($M^+ - CH_3 - N_2H_2$). - IR (KBr): 3380, 3250, 1650, 1600, 1460, 1190, 1110, 1040, 750, 700 cm^{-1} .

$C_{14}H_{12}N_2$ (208,2) Ber. C 80,78 H 5,76 N 13,45

Gef. C 80,80 H 5,65 N 13,55

1-Nitro-fluorenonhydrazon (14l):

500 mg (2,2 mmol) Keton werden 8 h in einem Methanol-Dioxan-Gemisch mit Hydrazinhydrat gekocht: 200 mg (38% d.Th.)

beige-farbene Nadeln vom Schmp. 221°C. - 1H -NMR ($DMSO-d_6$):

δ = 7.3-8.24ppm (7H,m,aromat. H), 8.18 (2H,s,NH₂ mit D₂O austauschbar). - MS (70eV): 239 (M^+), 221 ($M^+ - NH_2$),

193 (M^+-NO_2), 163 ($M^+-NO_2-N_2H_2$). - IR (KBr): 3400, 1670, 1610, 1410, 1210, 1100, 945 cm^{-1} .

$C_{13}H_9N_3O_2$ (239,3) Ber. C 65,22 H 3,78
Gef. C 65,18 H 3,83

2-tert.-Butyl-fluorenonhydrazon (14b):

2 g (8,5 mmol) 3a ergeben, in Äthanol 3 h gekocht 1,9 g (90% d.Th.) 14b, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus n-Pentan hellgelbe Kristalle vom Schmp. 126-7°C. -

1H -NMR (CCl_4): δ = 1.36 ppm (9H, s, tBu), 6.0 (2H, s, $-NH_2$), 7.06-7.68 (7H, m, arom. H). - MS (50 eV): m/e = 250 (M^+), 235 (M^+-CH_3), 222 ($M^+-N_2H_2$), 220 (M^+-2CH_3), 205 (M^+-3CH_3), 193 (M^+-tBu). - IR (KBr): 3400, 3225, 2890, 1640, 1600, 1460, 1410, 1260, 1220, 1120, 960, 830 cm^{-1} .

$C_{17}H_{18}N_2$ (250,3) Ber. C 81,56 H 7,24 N 11,20
Gef. C 81,34 H 7,30 N 11,36

3.tert.-Butyl-fluorenonhydrazon (14c):

Wie oben ergeben 1 g (4,24 mmol) 3b 0,95 g (90% d.Th.) 14c in farblosen Nadelchen vom Schmp. 134-6°C (aus n-Pentan).

- 1H -NMR (CCl_4): δ = 1.4 ppm (9H, s, tBu), 6.22 (2H, s, $-NH_2$), 7.16-7.78 (7H, m, arom. H). - MS (70 eV): m/e = 250 (M^+), 235 (M^+-CH_3), 218 (M^+-2CH_3-2H), 203 (M^+-3CH_3-2H), 191 ($M^+-tBu-2H$). - IR (KBr): 3400, 3330, 3250, 2990, 1625, 1595, 1460, 1430, 1260, 1210, 1115, 950, 890, 830 cm^{-1} .

$C_{17}H_{18}N_2$ (250,3) Ber. C 81,56 H 7,24 N 11,20
Gef. C 81,29 H 7,50 N 11,21

2-Methoxycarbonyl-fluorenonhydrazon (14g):

3,28 g (13,78 mmol) Keton werden 2 h mit 0,69 g Hydrazinhydrat in 400 ml Äthanol gekocht: 2,5 g (74% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 149-152°C (aus Äthanol). -

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3.91 ppm (3H, s, CH_3), 3.93 (3H, s, CH_3), 6.52 (2H, s, NH_2), 6.59 (2H, s, NH_2), 7.25-8.14 (6H, m, arom. H), 8.4 und 8.53 (1H, d, J=1.5 Hz, H-1). - MS: m/e = 252 (M^+).

$C_{15}H_{12}N_2O_2$ (252,2) Ber. C 71,41 H 4,79 N 11,10
Gef. C 71,69 H 4,81 N 10,89

1-Methoxycarbonyl-fluorenonhydrazon (14f):

5 g (21 mmol) Keton werden mit 1,05 g 100-proz. Hydrazinhydrat in Äthanol ca. 5 h gekocht. Durch fraktionierte Kristallisation (Methanol-Äthanol) wird das Hydrazon 14f von dem etwas schwerer löslichen 2H,3H-Pyridazino[4.5.6-m,n]-fluoren-3on (15) ⁷⁹⁾ getrennt: 2,8 g (54% d.Th.) 14f in blaßgelben Nadeln mit dem Schmp. 135-6°C. - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.94ppm (3H,s,-CH₃), 6.51 (2H,s,D₂O-austauschbares NH₂), 7.18-7.9 (7H,m,aromat. H). - MS: m/e = 252 (M⁺), 220 (M⁺-CH₃OH), 193 (M⁺-CH₃OH-CO), 177 (M⁺-CH₃OH,-CO-NH). - IR (KBr): 3360, 3280, 3190, 3000, 2900, 1715, 1600, 1425, 1285, 1185, 1135, 1030, 930 cm⁻¹.

C₁₅H₁₂N₂O₂ (252,2) Ber. C 71,41 H 4,79 N 11,10
Gef. C 71,39 H 4,76 N 11,34

4.2.3 Darstellung der Diazoverbindungen 16a-jAllgemeine Vorschrift:

Zu 50 mmol des pulverisierten Ketons in Petroläther (40-60°C) (16a-d) oder absol. Äther (16g-i) oder in einem Äther-Dioxan-Gemisch 3:5 (16c, 16f) bzw. Äther-Diglyme-Gemisch 3:7 (16j) werden gegeben: 200 mmol gelbes HgO, 4,8 g Na₂SO₄ und 3 ml gesätt. alkohol. KOH. Die Reaktionsmischung wird unter Lichtausschluß 12 h gerührt. Gegebenenfalls kann noch weiteres HgO, Na₂SO₄ und wenig gesätt. alkohol. KOH hinzugesetzt werden. Es empfiehlt sich, den Vorgang dünn-schichtchromatographisch zu verfolgen. Im Fall des Hydrazons 14f beträgt die Reaktionsdauer nur ca. 5 h. Anschließend wird filtriert, der Filtrerrückstand mit dem Lösungsmittel gewaschen und das Filtrat vorsichtig bei 20°C i.Vak. eingeengt.

1-Methyl-9-diazo-fluoren (16a):

8,1 g (82% d.Th.) tiefrote Nadeln vom Schmp. 94°C (Zers.)

(aus Petroläther). Die Verbindung kann ohne Zersetzung chromatographisch gereinigt werden. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 2.41\text{ppm}$ (3H, s, CH_3), 6.88-7.80 (7H, m, arom. H). - MS: $m/e = 206$ (M^+), 178 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$), 163 ($\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CH}_3$). - IR (CCl_4): 3050, 3910, 2050, 1710, 1630, 1600, 1445, 1405, 1365, 1335, 1215, 1160, 1110, 1021, 930 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (206,2) Ber. C 81,53 H 4,88 N 13,58
Gef. C 81,34 H 4,92 N 13,74

3-tert.-Butyl-9-diazo-fluoren (16c):

0,92 g (98% d.Th.) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 96°C (Zers.) (aus Pentan). - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.41\text{ppm}$ (9H, s, tBu), 7.20-7.88 (7H, m, arom. H). - MS: $m/e = 248$ (M^+), 234 ($\text{M}^+ - \text{N}$), 220 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$), 205 ($\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CH}_3$), 190 ($\text{M}^+ - \text{N}_2 - 2\text{CH}_3$), 163 ($\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{tBu}$). - IR (CCl_4): 2960, 2060, 1615, 1510, 1445, 1250, 1080, 1040 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (250,3) Ber. C 81,56 H 7,24 N 11,19
Gef. C 81,38 H 7,30 N 11,32

2-tert.-Butyl-9-diazo-fluoren (16b):

1,5 g (87% d.Th.) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 110°C (Zers.) (aus Pentan). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38\text{ppm}$ (9H, s, tBu), 7.20-7.99 (7H, m, arom. H). - MS: $m/e = 248$ (M^+), 220 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$), 163 ($\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{tBu}$). - IR (CCl_4): 2940, 2060, 1610, 1480, 1420, 1230, 1210 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (250,3) Ber. C 81,56 H 7,24 N 11,19
Gef. C 81,28 H 7,52 N 11,20

2-Methoxycarbonyl-9-diazo-fluoren (16g):

1,94 g (76% d.Th.) orange-rote Kristalle vom Schmp. 115°C (Zers.) (aus Benzol). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.94\text{ppm}$ (3H, s, CH_3), 7.2-8.15 (7H, m, arom. H). - MS: $m/e = 250$ (M^+), 222 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$), 207 ($\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CH}_3$), 163 ($\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CO}_2\text{CH}_3$). - IR (CCl_4): 2065, 1722, 1432, 1332, 1291, 1255, 1100 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (250,2) Ber. C 71,99 H 4,02 N 11,19
Gef. C 71,87 H 4,22 N 11,46

1-Methoxycarbonyl-9-diazo-fluoren (16f):

rote Verbindung, konnte nicht analysenrein in Substanz isoliert werden. - IR (KBr): Diazobande bei 2080 cm^{-1} .

2-Nitro-9-diazo-fluoren (16e):

1,9 g (40% d.Th.) orangerote Nadelchen mit dem Schmp. 161°C (Zers.) (aus Benzol-Petroläther 40-60) (Lit. ⁸³⁾ Schmp. 180°C). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.2\text{--}7.57\text{ppm}$ (3H,m,aromat. H), $7.86\text{--}8.32$ (4H,m,aromat. H). - MS: $m/e = 337$ (M^+), 209 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$), 163 ($\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{NO}_2$). - IR (KBr): $3120, 2066$ (Diazobande), $1625, 1540, 1475, 1460, 1360, 1240, 1175, 1145, 1110, 910, 870, 785, 760\text{ cm}^{-1}$.

2-Acetamido-9-diazo-fluoren (16j):

0,64 g (64% d.Th.) rote Kristalle vom Schmp. 145°C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.18\text{ppm}$ (3H,s, CH_3), 3.7 (1H,s,NH), $7.23\text{--}7.92$ (7H,m,aromat. H). - MS: $m/e = 249$ (M^+), 221 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$), 206 ($\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{NHCOCH}_3$). - IR (KBr): $3350, 3280, 2030$ (Diazobande), $1721, 1661, 1597, 1550, 1480, 1460, 1430, 1370, 1305, 1290, 862, 820, 761, 732\text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (249,2) Ber. C 72,27 H 4,44 N 16,95
Gef. C 72,35 H 4,50 N 16,73

2-Methoxy-9-diazo-fluoren (16h):

0,8 g (40% d.Th.) rote Kristalle vom Schmp. $124\text{--}5^{\circ}\text{C}$ (Zers.) (Lit. ⁸³⁾: $126\text{--}7^{\circ}\text{C}$). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.8\text{ppm}$ (3H,s, CH_3), $6.80\text{--}7.83$ (7H,m,aromat. H). - MS (70eV): $m/e = 222$ (32% M^+), 194 (100 $\text{M}^+ - \text{N}_2$), 179 (23 $\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CH}_3$), 163 (7 $\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{OCH}_3$). - IR (KBr): $2060, 1718, 1612, 1515, 1460, 1430, 1340, 1228, 1158, 1131, 1094, 1060, 955\text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2$ (222,2) Ber. C 75,66 H 4,53 N 12,60
Gef. C 75,43 H 4,34 N 12,17

2-Brom-9-diazo-fluoren (16i):

0,7 g (31% d.Th.) orange-farbene Kristalle vom Schmp. $137\text{--}138^{\circ}\text{C}$ (Zers.) (Lit. ⁸³⁾: $138\text{--}9^{\circ}\text{C}$). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 7.22-7.93ppm (7H,m,aromat. H). - MS (70eV): m/e = 270 (10% M^+), 243 (55 M^+-N_2), 163 (100 M^+-N_2-Br). - IR (KBr): 3250, 2075 (Diazobande), 1692, 1558, 1525, 1470, 1432, 1418, 1409, 1371, 1322, 1170, 1100, 1043, 962, 918, 880, 865, 845, 820, 758 cm^{-1} .

$C_{13}H_7Br$ (271,1) Ber. C 64,23 H 2,90 N 11,51

Gef. C 64,57 H 2,18 N 11,38

4.2.4 Darstellung der substituierten Spirofluorenindazole 18a-p

Allgemeine Vorschrift:

Soweit nicht anders angegeben, wird zu einer schwach siedenden Lösung der Diazokomponente in 1.2-Dichloräthan unter Rühren synchron in äquivalenten Mengen die Anthranilsäure in Dioxan und i-Amylnitrit in 1.2-Dichloräthan langsam hinzuge tropft. Bei dem inversen Verfahren (18e, 18f) wird die Anthranilsäurelösung vorgelegt und die Lösung der Diazoverbindung und des i-Amylnitrits hinzuge tropft. Anschließend wird noch 15 min gekocht und dann die eingeeengte Reaktionslösung mit Wasser geschüttelt. Nach dem Abdekantieren des Wassers wird das zurückbleibende Öl in Benzol aufgearbeitet und an einer Kieselgelsäule in Benzol chromatographiert. Die Spiroverbindung wird nach einem roten und gelben Vorlauf aus dem Eluat der letzten Fraktionen erhalten.

1-Methyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18a):

8,1 g (39,1 mmol) 16a in 80 ml 1.2-Dichloräthan, 5,8 g (42 mmol) Anthranilsäure in 50 ml Dioxan und 5,5 g (46 mmol) i-Amylnitrit in 50 ml 1.2-Dichloräthan ergeben 6,2 g (56% d.Th.) farblose Kristalle mit dem Schmp. 164°C (aus Äthanol). Die Kristalle verfärben sich nach rot. -

1H -NMR (CCl_4): δ = 1.32ppm (3H,s, CH_3), 6.33 (1H,dd,J=8

bzw. 1.5Hz, H-8), 6.91 (1H, dd, J=8 bzw. 1.5Hz, H-4'), 7.04-7.80 (6H, m, aromat. H), 8.20 (1H, dd, J=8 bzw. 1.5Hz, H-7'). - MS (70eV): m/e = 255 ($M^+ - N_2$), 240 ($M^+ - N_2 - CH_3$), 164 ($M^+ - N_2 - CH_3 - C_6H_4$). - IR (KBr): 3920, 1630, 1600, 1455, 1330, 1175, 1110, 1065, 1000, 920, 765, 752 cm^{-1} . - UV (Äthanol): $\lambda(lg\epsilon) = 271$ (4.23), 236 nm (4.46).

$C_{20}H_{14}N_2$ (282,3) Ber. C 85,08 H 4,99 N 9,92
Gef. C 85,21 H 4,86 N 9,93

2-tert.-Butyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18b):

1,3 g (5,14 mmol) 16b in 100 ml 1.2-Dichloräthan, 0,77 g Anthranilsäure in 30 ml Dioxan und 0,7 g i-Amylnitrit in 30 ml 1.2-Dichloräthan ergeben 500 mg (30% d.Th.) 18b in gelbgrünen Kristallen vom Schmp. 151-2°C (aus n-Pentan-Äthanol). - 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.19$ ppm (9H, s, tBu), 6.40 (1H, d, J=1.5Hz, H-1), 6.41 (1H, dd, J=8 bzw. 1.5Hz, H-8), 6.95-7.58 (6H, m, aromat. H), 7.66 (1H, d, J=8Hz, H-4), 7.71 (1H, dd, J=8 bzw. 1.5Hz, H-5), 8.16 (1H, dd, J=8 bzw. 1.5Hz). - MS (70eV): m/e = 324 (2,9% M^+), 296 (6,8 $M^+ - N_2$), 239 (83 $M^+ - N_2 - tBu$). - IR (KBr): 2900, 1585, 1430, 1332, 1218, 969, 805, 737 cm^{-1} . - UV (Hexan): $\lambda(lg\epsilon) = 306$ (3.37), 286 (4.08), 275 (4.20), 236 (4.41), 229 (4.46), 221 (4.49), 216 nm (4.49).

$C_{23}H_{20}N_2$ (324,4) Ber. C 85,15 H 6,21 N 8,63
Gef. C 85,32 H 6,02 N 8,66

3-tert.-Butyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (19c):

0,9 g (3,62 mmol) 16c in 80 ml 1.2-Dichloräthan, 0,5 g Anthranilsäure in 30 ml Dioxan, 0,45 g i-Amylnitrit in 30 ml 1.2-Dichloräthan ergeben 0,48 g (40% d.Th.) 19c in hellgelben Kristallen vom Schmp. 162-3°C (aus n-Pentan-Äthanol). - 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.32$ ppm (9H, s, tBu), 6.33 (1H, d, J=8Hz, H-1), 6.39 (1H, dd, J=8 bzw. 1.5Hz, H-8), 6.83-7.46 (6H, m, aromat. H), 7.76 (1H, d, J=8Hz, H-5), 7.8 (1H, d, J=1.5Hz, H-4'). - MS (70eV): m/e = 324 (0,61% M^+), 296 (9,2 $M^+ - N_2$), 239

(89,5 M⁺-N₂-tBu). - IR (KBr): 3060, 2965, 1612, 1490, 1465, 1420, 1370, 1290, 1258, 1110, 920, 830, 770, 742, 678, 649 cm⁻¹.

C₂₃H₂₀N₂ (324,4) Ber. C 85,15 H 6,21 N 8,63
Gef. C 85,40 H 5,92 N 8,68

2-Nitro-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18e):

1,5 g (6,33 mmol) 16e in 150 ml Dioxan, 0,87 g Anthranilsäure in 40 ml und 0,75 g i-Amylnitrit in 40 ml Dioxan ergeben 0,57 g (29% d.Th.) orange-braune Kristalle vom Schmp. 187°C (aus Benzol-Äthanol). - ¹H-NMR (CDCl₃): s.S.61 - MS (70eV): 313 (3% M⁺), 285 (25,9 M⁺-N₂), 268 (31 M⁺-N₂-O), 239 (100 M⁺-N₂-NO₂). - IR (KBr): 3020, 2900, 2824, 1710, 1602, 1584, 1510, 1445, 1330, 1230, 1140, 1062, 984, 900, 840, 752, 732 cm⁻¹. - UV (Äthanol): (lgE) = 332 (3.90), 303 (3.97), 281 (4.13), 255 (4.09), 235 (4.32), 225 nm (4.4). - (n-Hexan): λ (lgE) = 318 (3.92), 306 (3.93), 275 (4.12), 255 (4.07), 235 (4.29), 226 (4.39), 215 nm (4.48).

C₁₉H₁₁N₃O₃ (313,3) Ber. C 72,83 H 3,53 N 13,41
Gef. C 72,51 H 3,67 N 13,25

1-Methoxycarbonyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18f):

ca. 22 mmol 16f, 2,84 g Anthranilsäure und 2,7 g i-Amylnitrit in Dioxan ergeben 0,64 g (ca. 10% d.Th.) 18f, gelbe Kristalle, mit einem Schmp. von 193°C (aus Äthanol). - ¹H-NMR (CDCl₃): s.S.64 . - MS (70eV): m/e = 326 (5% M⁺), 298 (70 M⁺-N₂), 282 (100 M⁺-N₂-CO₂CH₃). - IR (KBr): 1730, 1603, 1465, 1440, 1300, 1202, 1155, 1143, 1102, 1066, 1002, 968, 920, 770, 668 cm⁻¹. - UV (Äthanol): λ (lgE) = 360 (3.94), 326 (4.09), 315 (4.04), 282 (4.06), 262 (4.63), 217 (4.94).

C₂₁H₁₄N₂O₂ (326,3) Ber. C 77,29 H 4,32 N 9,80
Gef. C 77,18 H 4,56 N 9,68

2-Methoxycarbonyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18g):

3g (12 mmol) 16g in 300 ml -, 1,55 g Anthranilsäure in 100 ml - und 1,48 g i-Amylnitrit in 100 ml Dioxan ergeben 2,3 g (60% d.Th.) 18g, orange-braune Kristalle vom Schmp. 203°C (aus Benzol-Äthanol). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.83 (3H, s, CH_3), 6.6 (1H, dd, $J=8$ bzw. 1.5 Hz, H-8), 7.08-7.71 (6H, m, arom. H), 7.92 (2H, dd, $J=8$ bzw. 1.5 Hz, H-4.5), 8.14 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-1), 8.29 (1H, dd, $J=8$ bzw. 1.5 Hz, H-7'). - MS (70 eV): m/e = 326 (5% M^+), 298 (37 $\text{M}^+ - \text{N}_2$), 239 (100 $\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CO}_2\text{CH}_3$). - IR (KBr): 3070, 2950, 1735, 1618, 1468, 1440, 1300, 1250, 1102, 1000, 985, 932, 911, 853, 760, 672, 650 cm^{-1} . - UV (Äthanol): $\lambda(\lg \epsilon)$ = 365 (3.25), 312 (3.98), 285 (4.2), 268 (4.71), 260 nm (4.59).

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (326,3) Ber. C 77,29 H 4,32 N 9,80
Gef. C 77,52 H 4,19 N 9,70

2-Methoxy-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18h):

0,9 g (3,6 mmol) 16h in 80 ml 1.2-Dichloräthan, 0,33 g Anthranilsäure in 30 ml Dioxan und 0,48 g i-Amylnitrit in 30 ml 1.2-Dichloräthan ergeben 0,25 g (23% d.Th.) 18h in farblosen Kristallen vom Schmp. 165-7°C (aus Äthanol). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): s.s. 64. - MS (70 eV): m/e = 298 (7,5% M^+), 270 (100 $\text{M}^+ - \text{N}_2$), 255 (67 $\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CH}_3$), 239 (49 $\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{OCH}_3$). $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (298,3) Ber. C 80,52 H 4,73 N 9,39
Gef. C 80,60 H 4,99 N 9,13

2-Brom-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18i):

0,7 g (2,58 mmol) 16i in 80 ml -, 0,355 g Anthranilsäure in 30 ml - und 0,32 g i-Amylnitrit in 30 ml Dioxan ergeben 0,41 g (46% d.Th.) 18i in farblosen Kristallen vom Schmp. 203°C (aus Benzol-Äthanol). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): s. S. 63. - MS (70 eV): m/e = 347 (0,49% M^+), 319 (3 $\text{M}^+ - \text{N}_2$), 239 (100 $\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{Br}$). - IR (KBr): 3064, 2940, 1605, 1472, 1416, 1262, 1168, 1070, 1010, 837, 777 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{BrN}_2$ (347,2) Ber. C 65,72 H 3,19 N 8,06
Gef. C 65,87 H 3,05 N 8,33

7'-Methyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18m) und
4'-Methyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18n):

6,61 g (33,1 mmol) 9-Diazofluoren in 50 ml 1.2-Dichloräthan, 5 g 3-Methyl-2-amino-benzoesäure in 30 ml Dioxan und 3,94 g i-Amylnitrit in 30 ml 1.2-Dichloräthan ergeben: 5,6 g (60% d.Th.) 18m, 18n (aus Benzol).

Die violetten Kristalle werden von den weißen durch Auslesen getrennt. Falls die Trennung sich als noch nicht vollständig erweist, wird das Ausgelesene umkristallisiert und erneut ausgelesen.

18m kristallisiert in farblosen Nadelbüscheln vom Schmp. 173°C. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.98 (3H,s, CH_3 -7'), 6.48 (2H, dd, $J=8$ bzw. 1.5Hz, H-1.8), 6.82 (1H, dd, $J=8$ bzw. 1.5Hz, H-4'), 7.00-7.46 (6H,m,aromat. H), 7.76 (2H, dd, $J=8$ bzw. 1.5Hz, H-4.5). - IR (KBr): 3060, 2920, 1960, 1619, 1480, 1465, 1450, 1301, 1289, 1220, 1205, 1170, 1155, 1110, 1045, 995, 942, 781, 755, 730 cm^{-1} .

18n kristallisiert in Amethyst-farbenen Quadern vom Schmp. 177-8°C. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.55ppm (3H,s, CH_3 -4'), 6.48 (2H, dd, $J=8$ bzw. 1.5Hz, H-1.8), 7.04-7.24 (6H,m,aromat. H), 7.76 (2H, dd, $J=8$ bzw. 1.5Hz, H-4.5), 7.97 (1H, dd, $J=8$ bzw. 1.5Hz, H-7'). - IR (KBr): 3080, 1621, 1460, 1390, 1340, 1292, 1210, 1040, 1000, 968, 921, 810, 770, 672 cm^{-1} . -

MS (70eV) von 18m 18n: m/e = 292 (17,7% M^+), 254 (99 M^+-N_2), 239 (100 $\text{M}^+-\text{N}_2-\text{CH}_3$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (282,3) Ber. C 85,08 H 4,99 N 9,92
 Gef. C 85,32 H 4,74 N 9,94

4'.7'-Dimethyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18o):

2,2 g (13,35 mmol) Dimethylanthransäure in 20 ml Dioxan, 1,8 g i-Amylnitrit in 20 ml und 3 g 9-Diazofluoren in 43 ml 1.2-Dichloräthan ergeben 2,17 g (55% d.Th.) 18o in farblosen Kristallen mit dem Schmp. 205°C (aus Äthanol).

- $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.53 (3H,s, CH_3 -4'), 2.97 (3H,s, CH_3 -7'), 6.6 (2H, dd, $J=8$ bzw. 1.5Hz, H-1.8), 6.99-7.50 (6H,m,aromat. H),

7.85 (2H, dd, $J=8$ bzw. 1.5 Hz, $H-4,5$). - MS (70 eV): 296 (18% M^+), 282 (23 M^+-CH_3), 268 (99 M^+-N_2), 266 (17 M^+-2CH_3), 253 (100 $M^+-N_2-CH_3$). - IR (KBr): 3030, 2890, 1620, 1493, 1440, 1370, 1210, 1150, 1100, 1020, 980, 965, 905, 816, 760, 742 cm^{-1} .

$C_{21}H_{16}N_2$ (296) Ber. C 85,13 H 5,44 N 9,46
Gef. C 85,21 H 5,88 N 8,90

5'.6'-Benzo-spiro[fluoren-9,3'-indazol] (18p):

5 g (26,6 mmol) 3-Amino-naphthalin-2-carbonsäure in 80 ml Dioxan, 3,2 g *i*-Amylnitrit in 80 ml -, 5,5 g 9-Diazo-fluoren in 60 ml 1,2-Dichloräthan ergeben 2,5 g (30% d.Th.) 18p in violetten Nadeln vom Schmp. 91-2°C (aus Äthanol-n-Pentan). - 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 6.68 (2H, dd, $J=8$ bzw. 1.5 Hz), 7.13-7.99 (11H, m, arom. H), 8.83 (1H, s, $H-7'$). - MS (70 eV): m/e = 318 (9% M^+), 290 (99 M^+-N_2). - IR (KBr): 3060, 1711, 1636, 1480, 1282, 1205, 1080, 990, 750, 682, 622 cm^{-1} . - UV (Dioxan): λ (lg ϵ) = 302 (4.15), 285 (4.29), 264 (4.53), 257 nm (4.52).

$C_{23}H_{14}N_2$ (318,3) Ber. C 86,77 H 4,43 N 8,79
Gef. C 86,31 H 5,08 N 7,61

4.2.5 Thermolyse und Photolyse der Spirofluorenindazole:

Allgemeine Vorschrift:

Die Spiroverbindung wird zur Thermolyse in *o*-Dichlorbenzol gelöst und ca. 30 min bei 190-200°C unter N_2 -Atmosphäre erhitzt. Aus der eingeeengten Reaktionslösung wird versucht, schwerlösliche Dimere mit Benzol zu fällen. Das Filtrat wird chromatographisch an Kieselgel aufgetrennt. Zur Photolyse wird eine benzol. Lösung des Spirofluoren-indazols mit einer Philips-Photolampe (300 W, KL 2701) ca. 3 h bestrahlt. Anschließend wird die Reaktionslösung aufgearbeitet.

Benzo[j]fluoranthen (27):

Die Thermolyse von 2 g 18a ergibt nach säulenchromatographischer Auftrennung: 1 g (60% d.Th.) Benzo[j]fluoranthen in goldgelben Nadelchen vom Schmp. 145°C (Lit. ⁹¹): $144-5^{\circ}\text{C}$). - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.2-7.3\text{ppm}$ (aromat. H). - MS (70eV): $m/e = 252$ (M^+). - UV (s. Text).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ (252,3) Ber. C 95,20 H 4,79

Gef. C 95,01 H 4,99

Die nächsten Fraktionen ergeben ein Gemisch schwerlöslicher Verbindungen, deren Strukturen noch nicht gesichert sind.

1.1-Dihydro-2.3-benzo-fluoranthenyl-Dimeres (30):

0,56 g (1,98 mmol) 18a ergeben bei der Photolyse 0,23 g (35% d.Th.) 30 in farblosen Kristallen vom Schmp. 238°C (aus Benzol-Petroläther (40-60)). - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 2.78\text{ppm}$ (2H, d, $J=14\text{Hz}$, H-8(exo)), 2.92 (2H, d, $J=14\text{Hz}$, H-8(endo)), 6.56-7.7 (22H, m, aromat. H). - MS (70eV): 506 (21% M^+), 252 (48 $\text{M}^+/2$), 252 (100 $\text{M}^+/2$ -H (Benzo-fluoranthen)). - IR (KBr): 3060, 2944, 1603, 1498, 1458, 1270, 1191, 1160, 1039, 760, 709, 682, 653, 620 cm^{-1} .

$\text{C}_{40}\text{H}_{26}$ (506,6) Ber. C 94,82 H 5,17

Gef. C 94,79 H 5,21

1-tert.-Butyl-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren (28b₁) und6-tert.-Butyl-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren (28b₂):

Die Thermolyse von 0,5 g 19b ergibt nach der Chromatographie in Benzin-Benzol (9:1) aus dem Eluat des Vorlaufs 0,36 g (69% d.Th.) 28b₁ und 28b₂ als Öl. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.28\text{ppm}$ (9H, s, tBu-6), 1.5 (9H, s, tBu-1), 4.84 (1H, s, H-7b in 28b₁), 4.92 (1H, s, H-7b in 28b₂), 6.92-7.69 (20H, m, aromat. H).

Das Isomerenverhältnis ergibt sich aus dem Integralverhältnis der tBu-Gruppen, aufgenommen vom Rohprodukt:

78 : 22 % = 28b₁ : 28b₂

MS: $m/e = 296$ (M^+), 281 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 266 ($\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$), 265 ($\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - \text{H}$), 251 ($\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$), 238 ($\text{M}^+ - \text{H} - \text{tBu}$).

Aus dem Eluat der nächsten Fraktionen wird ein Gemisch der dimeren Verbindungen 33b₁, b₂ erhalten: 10 mg (11% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 253-255°C (n-Pentan). MS (70eV): m/e = 591 (M⁺), 295 (M⁺/2), 280 (M⁺/2 -CH₃), 265 (M⁺/2 -2CH₃), 238 (M⁺/2 -tBu).

1-tert.-Butyl-(29b₁) und 6-tert.-Butyl-1.2.3.3a.11b.11e-hexahydro-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren(29b₂):

0,34 g 28b₁, 28b₂ werden in 30 ml Dioxan gelöst und bei Raumtemperatur und Normaldruck unter Verwendung von 500 mg Pd/BaSO₄ hydriert. Nach 2 h werden 77 ml H₂ aufgenommen und die Hydrierung stagniert: 0,34 g farblose Kristalle (aus Hexan). - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.14ppm (9H,s,tBu-1), 1.30 (9H,s,tBu-6), 3.0-4.6 (8 bzw. 9H,m,aliphat. H), 6.86-7.42 (7 bzw. 8H,m,aromat. H).

2-tert.-Butyl-(28c₁) und 5-tert.-Butyl-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren(28c₂):

Die Thermolyse von 0,42 g 28c ergibt bei der Chromatographie in Benzin-Benzol (7:3) 0,3 g (70% d.Th.) 28c₁ und 28c₂. Das Gemisch kristallisiert farblos (aus n-Pentan). - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.32 (9H,s,tBu-5), 1.4 (9H,s,tBu-2), 4.93 (2H,s,H-7b), 7.0-7.66 (10H,m,aromat. H). -

Isomerenverhältnis: 28c₁ : 28c₂ = 46 : 54 %. -

MS: m/e = 296 (M⁺), 281 (M⁺-CH₃), 266 (M⁺-2CH₃), 265 (M⁺-2CH₃-H), 251 (M⁺-3CH₃), 239 (M⁺-tBu).

Aus dem Eluat der nächsten Fraktionen kann ein Gemisch dimerer Verbindungen 33c₁, c₂ erhalten werden: 8 mg (11% d.Th.).

2-tert.-Butyl-(29c₁) und 5-tert.-Butyl-1.2.3.3a.11b.11c-hexahydro-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren(29c₂):

0,3 g 28c₁, 28c₂ werden wie oben beschrieben hydriert. - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.82ppm (9H,s,tBu-2), 1.27 (9H,s,tBu-5), 3.34 und 4.60 (aliphat. H), 7.0-7.4 (7 bzw. 8H,m,aromat.H).

6-Nitro-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren (28e₂):

0,1 g 18e ergeben bei der Thermolyse und anschließenden Chromatographie in Benzol-Benzin (8:2) aus dem Eluat des Vorlaufs 25 mg (27% d.Th.) 28e₂ in blaßgelben Kristallen vom Schmp. 193°C (aus Benzol). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.12 (1H, s, H-7b), 7.2-7.9 (8H, m, aromat. H), 8.24 (1H, dd, J=8 bzw. 1.5 Hz, H-5), 8.58 (1H, d, J=1.5 Hz, H-7). - MS (70eV): m/e = 285 (74% M⁺), 268 (26 M⁺-H-O), 239 (100 M⁺-NO₂). - IR (KBr): 3100, 3044, 2840, 1610, 1512, 1434, 1350, 1140, 1100, 902, 848, 792, 740 cm⁻¹. - Anionenspektrum (DMSO/Äthanol/Natriumäthanolat): λ (lgε) = 743 (3.49), 426 (3.93), 370 nm (4.67).
 C₁₉H₁₁NO₂ (285,3) Ber. C 79,98 H 3,88 N 4,90
 Gef. C 79,69 H 3,92 N 4,95

6.6'-Dinitro[7b,7b']-di(indeno[1.2.3-j,k]fluorenyl) (33e):

Aus der folgenden Fraktion werden gewonnen: 8 mg (4% d.Th.) 33e vom Schmp. 258°C. - MS (70eV): m/e = 568 (M⁺), 284 (M⁺/2), 238 (M⁺/2 -NO₂). - IR (KBr): 3070, 1610, 1582, 1520, 1472, 1450, 1438, 1340, 1200, 1169, 1142, 1082, 1010, 845, 810, 752 cm⁻¹.
 C₃₈H₂₀N₂O₄ (568,5) Ber. C 80,27 H 3,54
 Gef. C 80,35 H 3,27

IR (KBr) von 1-Nitro-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren (28e₁)⁶⁵:

3060, 3040, 1600, 1578, 1514, 1430, 1361, 1330, 1290, 1198, 1159, 1073, 960, 830, 798, 740 cm⁻¹.

7-Methoxycarbonyl-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren (28f):

0,62 g 16f ergeben bei der Thermolyse 0,07 g (13% d.Th.) 28f in gelben Kristallen, die sich rötlich verfärben. Schmp. 195-200°C (aus Benzol-Benzin (40-60)). - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.46 ppm (3H, s, CH₃), 7.0-8.0 (11H, m, aromat. H und 7bH). - MS (70eV): m/e = 298 (58% M⁺), 239 (100 M⁺-CO₂CH₃). - IR (KBr): 3070, 2960, 1740, 1611, 1455, 1440, 1230, 1020, 810, 760 cm⁻¹. - Anionenspektrum (DMSO/Äthanol/Natrium-

Äthanolat): λ (lg ϵ) = 633 (3.36), 407 (3.42), 373 nm (4.16).
 $C_{21}H_{14}O_2$ (298,3) Ber. C 84,54 H 4,72
 Gef. C 84,80 H 4,68

Nach einer roten Fraktion wird aus dem Eluat der nächsten Fraktionen eine dunkelrote-schwarze Substanz gewonnen: ca. 450 mg; Schmp. 122°C. - MS (70eV): m/e = 267 (4,9% $M^+/2$), 255 (2,4 $M^+/2 - C$), 239 (4,4 $M^+/2 - CO$), 150 (4 $M^+/2 - CO - CH - C_6H_3$). - Dampfdruckosmometr. Molgewichtsbest.: $M = 525 \pm 5\%$. - Beim Erwärmen dissoziiert das Dimere 33f und es zeigt ein ESR-Spektrum (s.S. 109). - IR (KBr): 3060, 2950, 1710, 1620, 1435, 1290, 1250, 1150, 1110, 1035, 920, 805, 755 cm^{-1} .

1-Methoxycarbonyl-(28g₁) und 6-Methoxycarbonyl-7bH-indeno [1.2.3-j,k] fluoren(28g₂):

2,1 g ergeben bei der Thermolyse 0,92 g (48% d.Th.) 28g₁ und 28g₂ als Öl. Das Isomerenverhältnis beträgt: 28g₁ : 28g₂ = 35 : 65 %. Durch Chromatographie in Benzin-Benzol (8:2) können die Isomeren getrennt erhalten werden: 28g₁ in farblosen Kristallen vom Schmp. 96°C (aus Benzol-n-Pentan). - 1H -NMR (CDCl₃): δ = 3.99ppm (3H, s, CH₃), 5.01 (1H, s, H-7b), 7.20-7.79 (10H, m, aromat. H), 8.05 (1H, dd, J=7.5Hz, H-2), 8.59 (1H, dd, J=7.5 bzw. 1.5Hz, H-4). - MS: m/e = 298 (M^+), 282 ($M^+ - H - CH_3$), 238 ($M^+ - H - CO_2CH_3$). - Anionenspektrum (DMSO/Äthanol/Natriumäthanolat): λ (lg ϵ) = 633 (3.36), 407 (3.42), 373 nm (4.16).

28g₂ in farblosen Kristallen vom Schmp. 115-6°C (aus Benzol-Pentan). - 1H -NMR (CDCl₃): δ = 3.96ppm (3H, s, CH₃), 5.16 (1H, s, H-7b), 7.22-8.12 (9H, m, aromat. H), 8.45 (1H, d, J=1.5Hz, H-7). - MS: m/e = 298 (M^+), 282 ($M^+ - H - CH_3$), 238 ($M^+ - H - CO_2CH_3$). - IR (KBr): 3060, 2960, 1735, 1620, 1450, 1300, 1260, 1200, 1138, 1110, 990, 800, 772, 760, 660 cm^{-1} . - Anionenspektrum (DMSO/Äthanol/Natriumäthanolat): λ (lg ϵ) = 619 (3.78), 573 (6.65), 380 nm (4.18).

$C_{21}H_{14}O_2$ (298,3) Ber. C 84,54 H 4,72
 Gef. C 84,82 H 4,57

1-Methoxy-(28h₁) und 6-Methoxy-7bH-indeno-[1.2.3-j,k]fluoren(28h₂):

0,2 g 18h ergeben bei der Thermolyse 0,13 g (71% d.Th.) 28h₁ und 28h₂ als Öl. Das Gemisch kann chromatographisch nicht aufgetrennt werden. Das Isomerenverhältnis beträgt 65 : 35 % = 28h₁ : 28h₂ (Die Zuordnung konnte hier nicht eindeutig getroffen werden). - ¹H-NMR (CCl₄) (vom Gemisch): δ = 3.8ppm (3H,s,CH₃), 3.92 (3H,s,CH₃), 5.01 (1H,s,H-7b), 5.06 (1H,s,H-7b), 6.7-7.87 (10H,m,aromat. H).

1-Brom-(23i₁) und 6-Brom-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren(23i₂):

0,38 g 18i ergeben bei der Thermolyse und Chromatographie in Benzin-Benzol (7:3) 0,279 g (80% d.Th.) 23i₁ und 23i₂ in farblosen Kristallen. - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.81ppm (1H,s,H-7b von 23i₂), 4.85 (1H,s,H-7b von 23i₁), 7.0-7.60 (10H,m,aromat. H), 7.72 (1H,d,J=1.3Hz,H-7), 9.14 (1H,dd, J=7.5 bzw. 1.3Hz,H-2). - Das Isomerenverhältnis wird aus der Fläche der gespreizten Signale der aciden Protonen bestimmt: 54 : 46 % = 23i₂ : 23i₁. - MS (70eV) (Gemisch): m/e = 319 (5,4% M⁺), 318 (2 M⁺-H), 239 (100 M⁺-Br).

C₁₉H₁₁Br (319,1) Ber. C 71,49 H 3,47 Br 25,03

Gef. C 71,21 H 3,53 Br 25,26

4-Methyl-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren (23m):

2 g Gemisch 18m, 18n ergeben bei der Thermolyse und anschließenden Chromatographie in Benzin-Benzol (9:1) 1,26 g (70% d.Th.) 23m in farblosen Kristallen vom Schmp. 76-8°C (Benzol-Benzin (40-60)). 23m wird auch bei der getrennten Thermolyse von 18m und 18n erhalten. - ¹H-NMR (CCl₄):

δ = 2.63ppm (3H,s,CH₃), 4.93 (1H,s,H-7b), 6.95-7.67 (10H,m,aromat. H). - MS (70eV): 254 (100% M⁺), 239 (18 M⁺-CH₃), 238 (8 M⁺-CH₃-H). - IR (KBr): 3060, 2960, 1615, 1450, 1435, 1165, 1132, 1040, 830, 805, 765, 662 cm⁻¹.

C₂₀H₁₄ (254,3) Ber. C 94,45 H 5,54

Gef. C 94,35 H 5,64

Aus dem Nachlauf wird 33m gewonnen: 0,4 g (12% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 298°C ; analytische Daten s.u. 4.2.6

4.7-Dimethyl-7bH-indeno [1.2.3-j,k]fluoren (28o):

0,4 g 18o ergeben bei der Thermolyse und Chromatographie in Benzin-Benzol (7:3) 2,46 g (68% d.Th.) 28o in farblosen Kristallen vom Schmp. 201°C (Benzol-Petroläther (40-60)). Die Kristalle verfärben sich rötlich. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.6\text{ppm}$ (3H,s, CH_3 -4), 5.07 (3H,s, CH_3 -7), 5.07 (1H,s, H-7b), 6.9-7.93 (9H,m,aromat. H). - MS (70eV): $m/e = 268$ (100% M^+), 253 (54 $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 237 (12 $\text{M}^+ - \text{H} - 2\text{CH}_3$). - Anionenspektrum (DMSO/Äthanol/Natriumäthanolat): $\lambda(\text{lg}\epsilon) = 368$ (4.68), 394 (4.24), 526 (3.34), 567 nm (3.77).
 $\text{C}_{21}\text{H}_{16}$ (268,3) Ber. C 93,99 H 6,00
 Gef. C 94,02 H 5,97

Vor der chromatographischen Auftrennung wird 33o durch Ausfällen gewonnen. Weiteres 33o kann durch Chromatographie erhalten werden; 0,7 g (10% d.Th.) rötlich gefärbte Kristalle vom Schmp. 207°C . - Analytische Daten s.u. 4.2.6

Benzo[g]-7bH-indeno [1.2.3-j,k]fluoren (28p):

1 g 18p ergeben bei der Thermolyse und Chromatographie in Benzin-Benzol (7:3) 0,41 g (45% d.Th.) 28p in farblosen Kristallen vom Schmp. 179°C (Benzol-n-Pentan). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.22\text{ppm}$ (1H,s,H-7b), 7.16-8.08 (13H,m,aromat. H). - MS (70eV): $m/e = 290$ (M^+). - IR (KBr): 3046, 1614, 1500, 1448, 1430, 1300, 1190, 1132, 1018, 953, 890, 880, 800, 755, 721 cm^{-1} . - Anionenspektrum (DMSO/Äthanol/Natriumäthanolat): $\lambda(\text{lg}\epsilon) = 628$ (3.27), 580 (4.24), 536 (2.97), 457 (4.407), 398 nm (3.89).
 $\text{C}_{23}\text{H}_{14}$ (290,3) Ber. C 95,14 H 4,89
 Gef. C 95,32 H 4,67

[7b.7b'] Di(benzo [g]indeno [1.2.3-j,k] fluorenyl) (33p):

230 mg (12% d.Th.) 33p werden aus dem Eluat der nächsten Fraktionen gewonnen. - MS (70eV): $m/e = 578 (M^+)$, $289 (M^+/2)$. - IR (KBr): 3070, 1610, 1455, 1440, 1300, 1167, 1135, 1028, 1005, 808, 755, 683, 660 cm^{-1} .

$C_{46}H_{26}$ (578,7) Ber. C 95,47 H 4,52

Gef. C 95,53 H 4,47

4.2.6 DifluoradenyleAllgemeine Vorschrift:

Falls es nicht gelingt, die schwerer löslichen dimeren Verbindungen beim Aufarbeiten der Reaktionsmischungen der Indazolfragmentierung zu fällen, können die Difluoradenyle aus dem Eluat der den Indenofluorenen folgenden Fraktionen bei der Säulenchromatographischen Auftrennung gewonnen werden. Zur direkten Darstellung dieser Verbindungen werden die 7b-Brom-indenofluorene mit Molekularsilber unter Sauerstoffausschluß umgesetzt oder die Indenofluorenyl-Anionen mit $K_3[Fe(CN)_6]$ entladen.

7b-Brom-4-methyl-indeno [1.2.3-j,k] fluoren (31m):

750 mg (2,94 mmol) 29m werden in 14 ml absolut. CCl_4 gelöst und unter Argonatmosphäre mit 1,4 g NBS über Nacht gekocht. Nach dem Filtrieren der heißen Lösung kristallisieren 734 mg (75% d.Th.) 31m in gelben Kristallen vom Schmp. $166-7^\circ\text{C}$. - $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 2.58\text{ppm}$ (3H, s, CH_3), 7.08-7.90 (10H, m, aromat. H). - MS: $m/e = 333 (M^+)$, $253 (M^+-Br)$, $238 (M^+-Br-CH_3)$. - IR (KBr): 3010, 1685, 1565, 1418, 1403, 1352, 1318, 1265, 1190, 1158, 790, 750, 725, 635, 615 cm^{-1} .

$C_{20}H_{13}Br$ (333,23) Ber. C 72,08 H 3,93

Gef. C 72,39 H 3,76

4.4'-Dimethyl[7b.7b']bis(indeno[1.2.3-j,k]fluorenyl)(33m):
 100 mg (0,3 mmol) 31m werden in 30 ml absol. Benzol unter Sauerstoffausschluß gelöst und mit einer Spatelspitze Molekularsilber unter Argongegenstrom versetzt. Die Lösung wird unter leichtem Erwärmen 30 min gerührt. Nach dem Filtrieren kristallisieren beim Einengen 140 mg (90% d.Th.) 33m farblos mit dem Schmp. 298°C. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):
 δ = 2.34 bzw. 2.32ppm (6H,s,-CH₃), 6.8-7.8 (20H,m,aromat.H).
 - MS (70eV): m/e = 506 (M^+), 253 ($\text{M}^+/2$), 238 ($\text{M}^+/2$ -CH₃), 223 ($\text{M}^+/2$ -2CH₃).

$\text{C}_{40}\text{H}_{26}$ (506,64) Ber. C 94,82 H 5,17

Gef. C 94,73 H 5,27

Die Daten sind identisch mit denen des Dimeren, das aus der thermischen und photochemischen Fragmentierung von 18m, 18n erhalten wird.

Dimeres des 4.7-Dimethyl-7b-indeno[1.2.3-j,k]fluorenyls (33o):

80 mg (0,29 mmol) 29o werden unter Argon in DMSO aufgelöst und unter Rühren mit 3 ml 0,1 n alkohol. KOH versetzt. Zur roten Lösung des Carbanions wird eine 0,2 n $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_3$ -Lösung hinzuge tropft, bis die Farbe des Anions verschwindet. An der Eintropfstelle fällt ein weißer Niederschlag unter leichter Wärmeentwicklung aus. Nach dem Hinzufügen von Wasser wird abgesaugt: 72 mg (95% d.Th.) beige bis rötlich gefärbtes kristallines Pulver vom Schmp. 207°C. Werden einige Kristalle in absol. Benzol gelöst und erhitzt, so tritt Rotfärbung auf.

Die analytischen Daten sind identisch mit denen des Dimeren, das aus der Fragmentierung von 18o gewonnen wird.

MS (70eV): m/e = 534 (3,3% M^+), 267 (99,7 $\text{M}^+/2$), 252 (99,6 $\text{M}^+/2$ -CH₃), 237 (56 $\text{M}^+/2$ -2CH₃), 222 ($\text{M}^+/2$ -3CH₃) usw.. - IR (KBr): 3050, 2940, 1618, 1500, 1440, 1380, 1290, 1032, 802, 750, 660, 610 cm^{-1} . - UV/VIS (Dioxan) qualitativ:

λ = 547, 498, 466, 402, 279, 260 nm.

$C_{42}H_{30}$ (534,69) Ber. C 94,34 H 5,65
 Gef. C 94,52 H 5,48

Zur Aufnahme des ESR-Spektrums und Messung seiner Temperaturabhängigkeit wird eine ca. 10^{-2} m benzol. Lösung von 330 mit Reinststickstoff gespült und langsam durch eine Quarzküvette geleitet, die auf einer Lichtbank bestrahlt und beheizt wird (Spektrum s.S.109).

Die Werte, die sich bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Linienintensität ergeben, sind in folgender Tabelle zusammengefaßt (s.a.Abb. 33 auf S.113).

R[KΩ]	t[°C]	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3} [K^{-1}]$	I[mm]	lgI
1.31	37.0	3.224	54	1.732
1.42	34.1	3.254	44	1.643
1.49	32.1	3.276	32	1.505
1.65	28.2	3.318	27	1.530
1.72	26.5	3.337	24	1.380
1.75	26.0	3.343	18	1.255
1.99	20.9	3.404	11.5	1.061

4.3 [2+4]-Cycloadditionen am gespannten Ring des Indenofluorens.

2.11c-Dihydro-2.11c-o-benzeno-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren (58):

Zu 2 g Indenofluoren in 30 ml 1.2-Dichloräthan werden in der Siedehitze unter Rühren synchron eine Lösung von 1,1 g Anthranilsäure in 15 ml Dioxan und eine Lösung von 1 g i-Amylnitrit in 15 ml 1.2-Dichloräthan langsam getropft. Nach 15 min Kochen unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung i.Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals mit Wasser digeriert. Beim Aufnehmen des getrockneten Rückstandes in Benzol fällt die Hauptmenge des Addukts aus. Die Mutterlauge wird in Benzol-Benzin (3:7) chromatographiert (30x2,5 cm, Kieselgel). Nach nicht umgesetztem Indenofluoren (0,8 g) wird 58 eluiert. Gesamtausbeute 1,05 g

(67%, bezogen auf umgesetztes 28) farblose Kristalle vom Schmp. 190°C (aus Benzol). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.22ppm (1H, t, $J=5.4\text{Hz}$, H-2), 5.50 (1H, s, 7b-H), 6.85 (2H, d, $J=5.4\text{Hz}$, H-1 und H-3), 6.9-7.4 (10H, m, arom. H), 7.72 (2H, mc, arom. H). - MS (70eV): m/e = 316 (7,5% M^+), 240 (0,7 $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4$), 158 (2M^{++}). - UV (Dioxan): $\lambda(\lg\epsilon)$ = 293 (3.88), 280 (3.92), 265 (4.32), 254 (4.30), 244 nm (4.39).
 $\text{C}_{25}\text{H}_{16}$ (316,4) Ber. C 94,94 H 5,06
 Gef. C 94,54 H 5,05

14.17-Dimethyl-2.11c-dihydro-2.11c-o-benzeno-7bH-indeno-[1.2.3-j,k]fluoren (59):

Wie oben beschrieben, liefert 28 mit 3.6-Dimethyl-2-amino-benzoesäure mit Bifluoradenyl verunreinigtes schwerlösliches 59. 59 konnte auch nach chromatographischer Reinigung nicht analysenrein gewonnen werden. - MS (70eV): m/e = 344 (M^+), 229 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 314 ($\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$), 240 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_8$).

Bis(indeno[1.2.3-j,k]fluorenyl)peroxid (61):

2 g Indenofluoren werden in 200 ml Cyclohexan gelöst und in einer Umlaufapparatur bei 10°C (Kühlung) mit einer Hg-Hochdrucklampe TQ 150 (Hanau) 4 h bestrahlt (Pyrex-Einsatz). Der Abdampfdruckstand wird mit wenig Benzol versetzt, wobei Bifluoradenyl ausfällt. Das Filtrat wird in Benzin-Benzol (7:3) an desaktiviertem Kieselgel chromatographiert: 0,5 g (11% d.Th.) 61 in farblosen Kristallen vom Schmp. 254°C. - MS (70eV): m/e = 510 (M^+), 255 ($\text{M}^+/2$). - IR (KBr): 3090, 1610, 1457, 1440, 1363, 1330, 1300, 1168, 1142, 1026, 1005, 945, 809, 760, 660, 630 cm^{-1} .

$\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (510,5) Ber. C 89,39 H 4,34
 Gef. C 89,45 H 4,52

7b-Methyl-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren (62):

Unter N_2 werden 1,2 g (5 mmol) 28 in 60 ml Dimethylformamid gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser nacheinander

mit 30 g Bariumoxid, 0,4 g Bariumhydroxid $8H_2O$ und 10 ml Methyljodid versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wird in 200 ml Chloroform gegossen, zentrifugiert und in wenig Benzol aufgenommen und über eine kurze Säule (SiO_2) filtriert und der eluierte Kohlenwasserstoff aus n-Hexan umkristallisiert: 1,2 g (95% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. $136^\circ C$. - 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.67$ ppm (3H,s, CH_3), 7.05-7.90 (11H,m,aromat. H).

7b-Methyl-15(16)-nitro-2.11c-dihydro-2.11c-o-benzeno-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren (63):

Analog der voranstehenden Vorschrift (58) werden aus 1,35 g (5,3 mmol) 62 in 20 ml Acetonitril, 0,72 g (5 mmol) i-Amylnitrit in 10 ml Acetonitril und 0,96 g (5,3 mmol) 2-Amino-4-nitrobenzoesäure in 10 ml Äthylenglycoldimethyläther in einer Reinausbeute von 10% gelbe Kristalle vom Schmp. $218^\circ C$ (Zers.) erhalten. - 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.52$ ppm (3H,s, CH_3), 5.18 (1H,t,J=5.6Hz,H-2), 6.87 (2H,d,J=5.6Hz,H-1 und H-3), 7.0-7.7 (9H,m,aromat. H), 7.94 (1H,dd,J=8 bzw. 2Hz,H-15 bzw. H-16), 8.70 (1H,d,J=2Hz,H-17 bzw. H-14). - MS (70eV): m/e = 375 (100% M^+), 360 (62 $M^+ - CH_3$), 329 (14 $M^+ - NO_2$), 314 (53 $M^+ - CH_3 - NO_2$), 163 (28 $M^+ - 2C_6H_4 - C_6H_3 - NO_2 - CH_3$). - IR (KBr): 1340, 1510 cm^{-1} (aromat. NO_2).

$C_{26}H_{17}NO_2$ (375,4)	Ber. C 83,18 H 4,56 N 3,73
	Gef. C 83,58 H 4,86 N 3,74

7b-Methyl-2.11c-dihydro-2.11c-epidioxo-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren (64):

Eine Lösung von 0,69 g und ca. 15 mg Eosin in 20 ml Äthanol-Benzol (1:1, Vol.) wird unter Einleiten eines mäßigen Sauerstoff-Stromes 2 h mit einer Philips MLU 300 W-Lampe bestrahlt. Die Lösung wird abgedampft und der Rückstand in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Nach nicht umgesetztem 62 (600 mg) werden 40 mg 64 vom Zers.-Pkt. $115^\circ C$ (aus Benzol-Benzin) eluiert. - 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.76$ ppm

(3H,s,CH₃), 5.60 (1H,t,J=5.4Hz,H-2), 6.83 (2H,d,J=5.4Hz, H-1 und H-3), 7.1-7.8 (8H,m,aromat. H). - MS (70eV): m/e = 286 (2% M⁺), 258 (43 M⁺-CO), 254 (57 M⁺-O₂), 239 (100 M⁺-O₂-CH₃).

C₂₀H₁₄O₂ (286,3) Ber. C 83,90 H 4,93

Gef. C 83,66 H 5,00

4.4 Darstellung substituierter Biphenylencyclopropene und Cyclopenta[j,k]fluorene

Spiro[cyclopropen-1.9'-fluoren]-2.3-dicarbonsäure-dimethylester (72s) ¹³¹⁾:

a) 3,84 g 9-Diazofluoren und 2,84 g Acetyldicarbonsäure-dimethylester werden in 160 ml absol. Benzol bei 20°C im Dunkeln 15 Tage gerührt. Nach dem Einengen i.Vak. auf ca. 100 ml fallen 0,67 g (10% d.Th.) Pyrazolo[1.5-f]phenanthridin-2.3-dicarbonsäure-dimethylester ¹³¹⁾ aus. Die Mutterlauge wird auf die Hälfte eingeeengt und mit Benzin (40-80°C) versetzt: 5,44 g (89% d.Th.) Spiro[cyclopropen-1.9'-fluoren]-2.3-dicarbonsäure-dimethylester 72s vom Schmp. 149°C (Lit. ¹³³⁾: 5%, Schmp. 151-154°C). Die Mutterlauge enthält eine weitere Komponente, die aufgrund ihres niedrigeren R_F-Wertes durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel isoliert werden kann: ca. 1% 2H-Cyclopenta[j,k]fluoren-1.2-dicarbonsäure-dimethylester (74s) vom Schmp. 129°C.

b) Die Ausgangssubstanzen (je 5,2 mmol) werden in 100 ml absol. Benzol 2,5 h gekocht. Die drei voranstehend beschriebenen Reaktionsprodukte werden in Ausbeuten von 6,42 bzw. 14% isoliert.

2H-Cyclopenta[j,k]fluoren-1.2-dicarbonsäure-dimethylester (74s):

2,0 g 72s werden in 50 ml 1.2-Dichlorbenzol 30 min auf 180°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der

Rückstand aus Benzol-Benzin umkristallisiert: gelbe Kristalle vom Schmp. 129°C in quantitativer Ausbeute. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.68$ und 3.91ppm (je $3\text{H}, \text{s}, \text{CO}_2\text{CH}_3$), 5.14 ($1\text{H}, \text{s}, \text{H}-2$), $7.1-7.7$ und 8.24 (6H bzw. $1\text{H}, \text{mc}, \text{aromat.H}$). - MS (70eV): $m/e = 306$ ($100\% \text{M}^+$), 274 ($38 \text{M}^+ - \text{OCH}_3 - \text{H}$), 247 ($54 \text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 217 ($73 \text{M}^+ - 2\text{CO}_2 - \text{H}$), 203 ($52 \text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{CO}_2$), 189 ($57 \text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_2$), 188 ($43 \text{M}^+ - 2\text{CO}_2\text{CH}_3$). - UV (Äthanol): $\lambda(\lg\epsilon) = 340 \text{ s } (3.93)$, $328 (4.14)$, $319 (4.11)$, $292 (3.91)$, $279 (3.90)$, $264 (4.81)$, $254 (4.57)$, $224 \text{ nm } (4.40)$. - Anionenspektrum (in DMSO/Äthanol/Natriumäthylat): $\lambda_{\text{max}} (\lg\epsilon) = 478 \text{ nm } (4.05)$.
 $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (306,3) Ber. C 74,50 H 4,61
 Gef. C 74,81 H 4,41

2.2a.3.4.5.5a.9b.9c-octahydro-1H-cyclopenta[j,k]fluoren-1.2-dicarbonsäure-dimethylester (76s):

$0,5 \text{ g } 74\text{s}$ in 50 ml Dioxan nehmen bei Normaldruck und Raumtemperatur in Gegenwart von Pd/BaSO_4 4 Moläquivalente H_2 auf. Es werden $0,5 \text{ g } 76\text{s}$ in farblosen Kristallen vom Schmp. 86°C isoliert. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.42\text{ppm}$ ($4\text{H}, \text{mc}$), 1.98 ($2\text{H}, \text{mc}$), $2.8-3.6$ ($4\text{H}, \text{m}$), 3.39 und 3.47 (je $3\text{H}, \text{s}, \text{CO}_2\text{CH}_3$), 4.06 ($1\text{H}, \text{t}, \text{J}=9.2\text{Hz}$), 7.02 ($4\text{H}, \text{mc}, \text{aromat. H}$).
 $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (314,4) Ber. C 72,59 H 7,05
 Gef. C 72,57 H 7,06

Mol.-Masse 314 (MS)

2H-Cyclopenta[j,k]fluoren-1-carbonsäure-methylester (74u):

$190 \text{ mg } 74\text{s}$ werden in 150 ml Ameisensäure/Essigsäure/1.2-Dichlorbenzol (1:2:75) 3 h auf $150-160^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittelgemischs i.Vak. wird in Benzol an SiO_2 chromatographiert. Als erste Komponente werden 77 mg ($50\% \text{ d.Th.}$) 74u vom Schmp. $107-8^{\circ}\text{C}$ (aus Benzol-Benzin) eluiert. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): s.S. 121 . - UV (Äthanol): $\lambda (\lg\epsilon) = 340 \text{ s } (3.96)$, $327 (4.13)$, $317 (4.09)$, $289 (3.89)$, $278 (3.867)$, $263 (4.75)$, $256 (4.55)$,

223 nm (4.41). - Anionenspektrum (DMSO/Äthanol/Natriumäthylat): λ (lgE) = 555 s (3.63), 530 nm (3.70).

$C_{17}H_{12}O_2$ (248,3) Ber. C 82,24 H 4,87

Gef. C 82,51 H 4,71

Mol.-Masse 248 (MS)

2H-Cyclopenta[j,k]fluoren-2-carbonsäure-methylester (74t):

1,0 g 66t werden, wie bei 74s beschrieben, thermolysiert.

Das erhaltene Rohprodukt wird in Benzol an Kieselgel chromatographiert: Die Hauptfraktion liefert 0,50 g (56% d.Th.)

74t in farblosen Kristallen vom Schmp. 88°C (aus Essigester-Cyclohexan). - 1H -NMR (CCl_4): s.S.119 . - UV (Dioxan):

λ (lgE) = 340 (2.99), 320 (3.81), 306 (3.93), 278 (3.93), 257 (4.80), 248 (4.63), 223 nm (4.52). - Anionenspektrum (DMSO/Äthanol/Natriumäthylat): λ (lgE) = 470 s (3.79), 450 nm (3.85).

$C_{17}H_{12}O_2$ (248,3) Ber. C 82,24 H 4,87

Gef. C 82,07 H 4,91

Mol.-Masse 248 (MS)

4.5 Ringöffnungsreaktionen der 3.3-Biphenylencyclopropene mit Basen

3.3-Biphenylen-1.2-bis-methoxycarbonyl-1'-methoxy-propenyl-Carbanion (78):

1 g 72s werden in 50 ml DMSO in einem Thunbergrohr unter trockenem N_2 gelöst und mit 32,6 ml einer 0,1 m Äthanol-Natriummethylatlösung versetzt. Die sich sofort rotfärbende Lösung (Anionenspektrum (DMSO): $\lambda_{max} = 505$ nm) wird gut durchgeschüttelt und dann mit verd. Essigsäure bis zum Verschwinden der roten Anionenfarbe unter Kühlung versetzt. Die in Benzol aufgearbeitete Reaktionslösung wird in Benzol-Benzol (7:3) an Kieselgel chromatographiert: Aus dem Eluat der schneller laufenden Komponente kann das Hauptprodukt

30x als Öl gewonnen werden. - $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.22\text{ppm}$ ($3\text{H}, \text{s}, \text{CO}_2\text{CH}_3-2$), 3.5 ($3\text{H}, \text{s}, \text{OCH}_3$), 3.76 ($3\text{H}, \text{s}, \text{CO}_2\text{CH}_3-1$), 5.11 ($1\text{H}, \text{s}, \text{H}-9$), $7.06-7.68$ ($8\text{H}, \text{m}, \text{aromat. H}$). - MS (70eV): $m/e = 338$ ($16\% \text{M}^+$), 306 ($35 \text{M}^+-\text{O}_2$), 292 ($3\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{OCH}_3$), 273 (39M^+-65). - UV: s.S.125 .

Aus dem Eluat der langsamer laufenden Komponente kann das Nebenprodukt 79x bzw. y als Öl gewonnen werden. -

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.43\text{ppm}$ ($3\text{H}, \text{s}, \text{OCH}_3$), 3.66 ($3\text{H}, \text{s}, \text{CO}_2\text{CH}_3$), 3.81 ($3\text{H}, \text{s}, \text{CO}_2\text{CH}_3$), 5.46 ($1\text{H}, \text{s}, \text{H}-1$), $7.06-7.89$ ($7\text{H}, \text{m}, \text{aromat. H}$), 7.85 ($1\text{H}, \text{dd}, J=8$ bzw. $1.5\text{Hz}, \text{H}-1$). - MS (70eV): $m/e = 338$ (M^+), 306 ($\text{M}^+-\text{H}-\text{OCH}_3$), 235 ($\text{M}^+-\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3-\text{OCH}_3$). - UV: s.S.125 .

4.6 Weitere Synthesen

2.2'-Dinitro-benzophenon (81):

Ein Dreihalskolben, ausgerüstet mit KPG-Rührer, Tieftemperatur-Thermometer und graduiertem Trichter, der zweifach i.Vak. ausgeheizt und mit N_2 gefüllt wird, wird mit $2,05 \text{ g}$ ($10,1 \text{ mmol}$) 2-Brom-1-nitrobenzol und 50 ml eines Gemisches aus THF und Äther (1:9) (über LiAlH_4 eindestilliert) beschickt und auf -104°C gekühlt (flüss. N_2 /Benzin). Innerhalb von 12 min läßt man $10,1 \text{ mmol}$ Phenyllithium ($0,51 \text{ m}$) zutropfen (nur geringe Wärmetönung) und rührt die schwarzrote Mischung insgesamt 105 min , bevor man eine ätherische Lösung von 15 mmol 2-Nitro-benzoesäuremethylester langsam hinzutropfen läßt (-100°C). Anschließend wird noch 30 min bei tiefer Temperatur gerührt und dann das Kältebad entfernt. Nach dem Aufarbeiten fallen beim Einengen der Äther. Lösung $1,76 \text{ g}$ ($65\% \text{ d.Th.}$) schwerlösliches 81 in farblosen Kristallen vom Schmp. 189°C (Lit. (Handbook): 188°C) (aus Methanol-Benzol) aus. - MS (70eV): $m/e = 272$ (M^+), 256 (M^+-O), 226 (M^+-NO_2), 198 ($\text{M}^+-\text{CO}-\text{NO}_2$), 150 ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$). - Durch Säulenchromatographie in Benzol-Essigester (4:1)

läßt sich eine schwarze thermolabile Verbindung 82 mit dem Schmp. 175°C isolieren, deren Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte (kein definiertes MS-Spektrum: $^1\text{H-NMR}$: starke Linienverbreiterungen; nach der ESR-spektroskopischen Untersuchung liegt eine paramagnetische Verbindung vor).

2.2'-Dinitro-benzophenonhydrazon (83):

1,5 g 81 werden mit 100-proz. Hydrazinhydrat in Methanol-Dioxan (4:6) 10 h gekocht: 0,9 g (60% d.Th.) 83 in schwach gelben Kristallen vom Schmp. 228°C . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 1.5\text{ppm}$ (2H, s, NH_2), 6.5-7.7 (3H, m, aromat. H). - MS (70eV): $m/e = 286$ (M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ (286,2)	Ber. C 54,54 H 3,52
	Gef. C 54,62 H 3,78

5. Zusammenfassung

1. Zur Darstellung von mit raumerfüllenden Gruppen substituierten Dimeren des 7b-Indeno[1.2.3-j,k]fluorenyls wurde die tert.-Butylierung des Fluorens untersucht. Sie führt nicht zu einem einheitlichen Produkt, sondern zu einem Gemisch isomerer Mono-, Di-, Tri- und Tetra-tert.-butylfluorene, darunter vor allem solcher mit tert.-Butylgruppen in 1- bzw. 3-Stellung. Durch präparative Säulen- und Gaschromatographie gelang die vollständige Auftrennung des Butylierungsgemischs. Hierbei wurden die tert.-Butylfluorene 2a-h und die tert.-Butylfluorenone 3a-g (s. Tabellen 1 und 2) gewonnen. Die Strukturaufklärung erfolgte über die entsprechenden tert.-Butylbiphenylenmethylcarbinole 4a-h (s. Tabelle 12) bzw. über die Acetoxyverbindungen 4f-h mit Hilfe von Shiftreagenzien auf NMR-spektroskopischem Wege nach zwei verschiedenen Methoden:

a) durch Ermittlung und einen Vergleich der nach einem Relativverfahren erhaltenen Verschiebungsparameter α (s. Tabellen 3, 4) und

b) durch Messung der Komplexstabilitätskonstanten nach zwei verschiedenen Verfahren (s.S. 31).

Die diesen Methoden zugrundeliegenden mathematischen Beziehungen wurden abgeleitet. Sowohl die Verschiebungsparameter α als auch die Komplexstabilitätskonstanten (s.S. 34) lassen Rückschlüsse auf das Ausmaß der sterischen Abschirmung des Komplex-bildenden Zentrums durch die tert.-Butylgruppen zu. 1.3.6.8-Tetra-tert.-butylfluorenol 4h liefert mit Eu(fod)_3 keinen Komplex, konnte aber mit Chromsäure zum Keton 3h oxidiert werden.

2. Der Einfluß veränderter Reaktionsparameter auf den Verlauf der tert.-Butylierung wurde untersucht (ausgewählte Beispiele s. Tabelle 5). Die tert.-Butylfluorene 2a, 2c, 2h konnten gezielt in hohen Ausbeuten synthetisiert werden.

3. Der von anderen Alkylierungen abweichende Reaktionsverlauf der tert.-Butylierung wurde diskutiert. Die Bildung 1- bzw. 3-substituierter Fluorene bei thermodynamisch kontrollierter Reaktion wurde auf die Wirksamkeit sterischer Effekte zurückgeführt (s.S.43).

4. Ausgehend vom Bromid 5h konnte das 1.3.6.8-Tetra-tert.-butylfluorenyl 7h dargestellt werden. Das ESR-Spektrum konnte trotz zahlreicher Versuche nur unvollständig aufgelöst werden. Eine spektralphotometrische Untersuchung zeigte, daß das Radikal im Gegensatz zum 1.8-Di-tert.-butylfluorenyl nicht im Gleichgewicht mit einem Dimeren steht. Das sauerstoffempfindliche 7h liefert an der Luft das Peroxid 8h.

5. Ausgehend von den Fluorenonhydrazonen 14a-j konnten durch Dehydrierung die Diazoverbindungen 16a-j erhalten werden (s.Tabelle 7). Die in 1-Stellung tert.-Butyl- (3f, 3g) und Isopropyl-substituierten Fluorenone setzten sich mit Hydrazinhydrat nicht zu den Hydrazonen um, sondern wurden zu den entsprechenden Fluorenolen 13a-c reduziert (s.Tabelle 6).

6. Die Diazoverbindungen 18a-i ließen sich im Zuge einer [2+3]-Cycloaddition mit Dehydrobenzol bzw. substituierten Dehydrobenzolen in die Spirofluorenindazole 18a-p überführen (s.Tabelle 8). Die Einführung funktioneller Gruppen in das Indazolsystem über substituierte Dehydrobenzole gelang nicht.

7. Die thermische (bzw. photochemische) Fragmentierung der Spirofluorenindazole 18a-p führte zu besonders interessanten Ergebnissen. Während die Fragmentierung von 4'.7'-Dimethyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] zwangsweise zum 4.7-Dimethylindenofluoren 29o führt, verläuft die Thermolyse der Monomethylverbindungen 18m und 18n regiospezifisch allein zum 4-Methylindenofluoren 28m. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß bei einem asynchronen Reaktionsverlauf das aus 18m und 18n entstehende 2-Fluorenyliden-6-methyl-cyclo-

hexadienyliden 38m und 2-Fluorenyliden-3-methyl-cyclohexadienyliden 38n im Gleichgewicht mit einer Methylbenzocyclopropen-Zwischenstufe 53 stehen und lediglich das letztere Carben weiterreagiert (s.S.90). Bei der Thermolyse der in 2- bzw. 3-Stellung substituierten Spirofluorenindazole kann ein regioselektiver Reaktionsverlauf zu den substituierten Indenofluorenen 28b-i (s.Tabelle 10) festgestellt werden. Die Fragmentierung von 2-Nitro-spiro[fluoren-9,3'-indazol] führt regiospezifisch zu 6-Nitro-7bH-indeno[1.2.3-j,k]fluoren(28e₂). Die möglichen Mechanismen für einen derartigen Reaktionsverlauf werden diskutiert (s.S. 83). Die Thermolysen von in 1-Stellung substituierten Spirofluorenindazolen führen zum Benzo[j]fluoranthren bzw. im überwiegenden Maße zu dimeren Verbindungen (s.S. 96). Die Photolyse von 1-Methyl-spiro[fluoren-9,3'-indazol] führt zum Dimeren 30 des Dihydrobenzofluoranthens 26.

8. Von den durch Indazolfragmentierung erhaltenen CH-aciden Indenofluorenen 28b-p wurden die Anionenspektren aufgenommen und die pK_a -Werte bestimmt (s.Tabelle 11, S.101).

9. Die hohe Spannung im Indenofluoren, die sich in einer besonderen Faltung des Moleküls äußert, spiegelt sich in einigen neuen [2+4]-Cycloadditionsreaktionen am gespannten Benzolring dieses Systems wider. So addiert Indenofluoren bzw. 7b-Methylindenofluoren bereitwillig z.B. Dehydrobenzole und Singulett-Sauerstoff (Verbindungen 58-64).

10. Die substituierten Difluoradenyle 33b-o zeigen weder bei einer Substitution durch tert.-Butylgruppen (33b-c), noch durch Gruppen mit konjugativem Beitrag (wie im Nitro-(33e) und Benzo-anellierten Produkt (33p)) eine Tendenz zur Dissoziation in Radikale. Die ¹H-NMR-Spektren weisen auf das Vorliegen einer echten Hexaphenyläthanstruktur hin. Lediglich die Tetramethylverbindung 33o und vermutlich die Di-methoxycarbonylverbindung 33f befinden sich im Gleichgewicht mit den entsprechenden Indenofluorenylen. Von diesen ersten Fluoradenylradikalen konnte ein ESR-Spektrum aufge-

nommen werden (s.S.109). Für das Gleichgewicht 33 o -35 o konnte auf ESR-spektroskopischem Wege die Dissoziationsenthalpie abgeschätzt werden.

11. Im Gegensatz zu Literaturangaben ¹³³⁾ konnten Biphenylencyclopropene 72s-v in hoher Ausbeute durch thermische Fragmentierung entsprechender Spirofluorenylazolenine gewonnen und quantitativ in die 2H-Cyclopenta[j,k]fluorene 74s, 74t überführt werden. 66t, 66u und 72t reagieren regio-spezifisch zu 2H-Cyclopenta[j,k]fluoren-2-carbonsäuremethylester (74t); 74s konnte in 74u überführt werden.

Die Struktursicherung dieser Verbindungen erfolgte auf spektroskopischem Wege sowie durch Hydrierung in die Oktahydroverbindungen 76. Der pK_a -Wert von 74t wurde ermittelt. 74t liegt in reinem Äthanol bereits merklich dissoziiert vor.

12. Mit Basen reagieren die Cyclopropene 72 zu den Cyclopropylanionen 77, die sich über eine elektrocyclische Ringöffnungsreaktion spontan zu Allylanionen 78 umlagern. Durch Protonierung wurden die doppelbindungsisomeren Verbindungen 79 und 80 erhalten.

13. Im Zusammenhang mit ersten Versuchen einer ortho-Überbrückung des Indenofluorens gelang es am Rande, o-Nitrophenyllithium mit o-Nitrobenzoesäuremethylester bei tiefen Temperaturen zu 2.2'-Dinitrobenzophenon in hohen Ausbeuten umzusetzen.

6. Literaturverzeichnis

- 1) D.E.APPLEQUIST, D.F.O'BRIEN, J.Amer.chem.Soc. 85, 743 (1963)
- 2) R.E.DESSY et al., J.Amer.chem.Soc. 88, 460 (1966)
- 3) A.I.SHATENSHTEIN, Advan.Phys.Org.Chem. 1, 153-201 (1963)
- 4) A.SREITWIESER et al., J.Amer.chem.Soc. 87, 384 (1965)
- 5) J.I.BRAUMAN, L.K.BLAIR, J.Amer.chem.Soc. 90, 5636, 6561 (1968)
- 6) N.S.WOODING, W.C.HIGGINSON, J.chem.Soc.(London) 1952, 774
- 7) D.J.CRAM, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, 1965
- 8) H.F.EBEL, Die Acidität der CH-Säuren, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1969
- 9) A.STREITWIESER JR., Tetrahedron Letters 6, 23 (1960)
- 10) A.STREITWIESER JR., J.H.HAMMONS, Progress in Physical Organic Chemistry, Interscience Publ., New York 1965, Bd.3, S.58
- 11) R.KUHN, H.FISCHER, D.REWICKI, H.FISCHER, Liebigs Ann.Chem. 689, 1 (1965)
- 12) D.REWICKI, Habilitationsschrift, Freie Universität Berlin, 1969
- 13) R.KUHN, D.REWICKI, Angew.Chem. 79, 648 (1967)
- 14) H.FISCHER, D.REWICKI, Progress in Organic Chemistry, Butterworths, London 1968, Bd. 7, S.116
- 15) G.W.GRAY, Steric Effects in Conjugated Systems, The Chem. Society, Butterworths, London 1958
- 16) R.KUHN, H.FISCHER, F.A.NEUGEBAUER, H.FISCHER, Liebigs Ann.Chem. 654, 64 (1962)
- 17) R.KUHN, D.REWICKI, Liebigs Ann.Chem. 704, 9 (1967)
- 13) CH.TUCHSCHERER, M.BRUCH, D.REWICKI, Tetrahedron Letters 11, 865, 1973

- 19) P.EILBRACHT,K.HAFNER, Angew.Chem. 83,802(1971)
- 20) B.L.MC DOWELL,H.RAPOPORT, J.Org.Chem. 37,3261(1972)
- 21) L.PAULING,G.W.WHELAND, J.Chem.Phys. 1,362(1933)
- 22) M.GOMBERG, Ber.dtsch.chem.Ges. 33,3150(1900)
- 23) H.LANKAMP,W.TH.NAUTA,C.MAC LEAN, Tetrahedron Letters 1968,249
- 24) H.A.STAAB,H.BRETTSCHNEIDER,H.BRUNNER, Chem.Ber. 103,
1101(1970)
- 25) H.A.STAAB,K.S.RAO,H.BRUNNER, Chem.Ber. 104,2634(1971)
- 26) W.THEILACKER et al., Angew.Chem. 69,322(1957)
- 27) K.ZIEGLER, Angew.Chem. 61,168(1949)
- 28) W.THEILACKER,M.L.WESSEL-EWALD, Liebigs Ann.Chem. 594,
214(1955)
- 29) W.THEILACKER et al., Angew.Chem. 69,322(1957)
- 30) G.BAUM,R.BERNHARD,H.SHECHTER, J.Amer.chem.Soc. 89,5307
(1967)
- 31) NG.PH.BUU-HOI,P.CAGNIANT, Ber.dtsch.chem.Ges. 77/79,121
(1944/46)
- 32) M.BRUCH,M.GROSSE,D.REWICKI, Liebigs Ann.Chem. 1,74(1976)
- 33) M.BRUCH, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, Nov.1971
- 34) J.F.CAIRNS,W.J.HICKINBOTTOM, J.chem.Soc.(London) 1962,867
- 35) R.Ammon,R.D.FISCHER, Angew.Chem. 16,744(1972)
K.FRICKE,H.SUHR, Ber.Bunsenges.phys.Chem., 72,434(1968)
K.FRICKE, Tetrahedron Letters 1971,1237
- 36) J.M.ARMITAGE,G.DUNSMORE,L.D.HALL,A.G.MARSHALL, Chem.
Commun. 1971,1281; Chem.Ind.(London) 79,1972
J.R.KELSEY, J.Amer.chem.Soc. 94,1764(1972)
D.E.WILLIAMS, Tetrahedron Letters 1972,1345
- 37) K.ROTH,D.REWICKI, Veröffentlichung in Vorbereitung

- 38) F.LEPEVRE,M.L.MARTIN, *Org.Magn.Resonance* 4,737(1972)
- 39) H.M.McCONNEL,D.B.CHESNUT, *J.Chem.Phys.* 29,67(1958)
H.M.McCONNEL,R.E.ROBERTSON, *ibid.* 29,1361(1958)
- 40) D.R.EATON, *J.Amer.chem.Soc.* 87,3097(1965)
H.J.KELLER,K.E.SCHWARZHANS, *Angew.Chem.* 82,227(1970)
- 41) R.E.DAVIES,K.L.WILLCOTT, *J.Amer.chem.Soc.* 94,1744(1972)
J.M.BRIGGS,D.K.HARRIS,S.C.KUO, *J.Org.Chem.* 38,381(1973)
- 42) K.ROTH,M.GROSSE,D.REWICKI, *Tetrahedron Letters* 1972,435
- 43) D.R.CRUMP,J.K.M.SANDERS,D.H.WILLIAMS, *Tetrahedron Letters* 1970,4949
- 44) M.K.ARCHER,D.S.FELL,R.W.JOTHAM, *Inorg.Nucl.Chem.Lett.* 7,
1135(1971)
- 45) B.L.SHAPIRO,J.R.HLUBUCEK,G.R.SULLIVAN,L.F.JOHNSON,
J.Amer.chem.Soc. 93,3281(1971)
- 46) W.DeW.HORROCKS JR., *Inorg.Chem.* 9,6906(1970)
W.DeW.HORROCKS JR.,DeW.HALL, *COORD.Chem.Rev.* 6,147(1971)
- 47) J.BOUQUANT,J.CUCHE, *Tetrahedron Letters* 1972,2337
- 48) P.B.D.de la MARC,D.M.HALL,M.M.HARRIS,M.HASSAN,E.A.JOHNSON,
N.V.KLASSEN, *J.chem.Soc.* 1962,3784
- 50) M.J.S.DEWAR,D.S.URCH, *J.chem.Soc.* 1957,545,1958,3079
- 51) Y.MIZUNO,O.SIMAMURA, *J.chem.Soc.* 1958,3875
- 52) M.M.DASHBOSKII,E.M.SHAMIS, *Ukr.Khim.Sh.* 30,938(1964)
(C.A. 62,6443 h (1965))
- 53) N.G.SIDOROVA,A.J.BOKOVA,J.P.TSUKERVANIK, *Zhu.Org.Khim.*
1968,1658
A.J.BOKOVA,N.G.SIDOROVA, *Zhu.Org.Khim.* 1969,1123
A.J.BOKOVA,N.G.SIDOROVA, *Zhu.Org.Khim.* 1971,1054
- 54) R.TAYLOR, *J.chem.Soc.(B)* 1968,1559
- 55) J.VAUGHAM,G.J.WELCH,G.J.WRIGHT, *Tetrahedron Letters* 21,
1665(1965)

- 56) A.STREITWIESER, G.R.ZIEGLER, P.C.MOWERY, A.LEWIS, P.G.LAWLER, J.Amer.chem.Soc. 90, 1357(1968)
- 57) F.A.NEUGEBAUER, H.FISCHER, Angew.Chem. 19, 756(1971)
- 58) F.A.NEUGEBAUER, H.FISCHER, S.BAMBERGER, H.O.SMITH, Chem.Ber. 105, 2694(1972)
- 59) F.A.NEUGEBAUER, W.R.GROH, Chem.Ber. 107, 1903(1974)
- 60) Übernommener typ. Wert für δ -Protonen; K.H.HAUSSEER, H.BRUNNER, J.C.JODIEMS, Mol.Phys. 10, 253(1966)
- 61) B.S.GOUFARY, F.J.ADRIAN, Phys.Rev. 105, 1180(1956)
- 62) J.P.M.BAILEY, K.W.GOLDING, Mol.Phys. 12, 49(1967)
- 63) G.R.UNDERWOOD, R.S.GIVENS, J.Amer.chem.Soc. 90, 3713(1968)
- 64) C.TRAPP, C.A.TYSON, G.GIACOMETTI, J.Amer.chem.Soc. 90, 1394(1968)
- 65) H.DIETRICH, D.BLADAUSKI, M.GOSSE, K.ROTH, D.REWICKI, Chem.Ber. 108, 1807-1822(1975)
- 66) H.RAPOPORT, G.SMOLINSKY, J.Amer.chem.Soc. 80, 2910(1958)
- 67) H.RAPOPORT, G.SMOLINSKY, J.Amer.chem.Soc. 82, 934(1960)
- 68) W.C.LOTHROP, P.A.GOODWIN, J.Amer.chem.Soc. 65, 363(1943)
I.GOSNAY, E.D.BERGMANN, M.RABINOVITZ, I.AGRANAT, Israel J. Chem. 10, 423(1972)
- 69) L.CHARDOUNEUS, R.DOUSSE, Helv.chim.Acta 50, 321(1967)
- 70) N.C.DENO, J.Amer.chem.Soc. 67, 1321(1934)
- 71) L.F.FIESER, M.SELIGMAN, J.Amer.chem.Soc. 57, 2174(1935)
- 72) E.H.HUNTRESS, K.PFISTER, K.H.T.PFISTER, J.Amer.chem.Soc. 64, 2845(1942)
- 73) EMMONS, J.Amer.chem.Soc. 79, 5528(1957)
- 74) CHASE, HEY, J.chem.Soc. 566, 1952
- 75) O.DIELS, Chem.Ber. 34, 1753(1901)
- 76) E.K.WEISBURGER, J.H.WEISBURGER, F.E.PAY, J.Org.Chem. 14, 388(1949)

- 78) O.GERHARDT, Monatshefte für Chemie 41,199(1920)
- 79) N.S.DUKUNIKHIN,S.A.MIKHALENKO, Zh.Obshsh.Khim 33(6),
1974(1963)
- 80) K.KUSANA, J.Biochem.(Japan) 44,375(1957)
(C.A. 51,15634 b (1957))
- 81) R.A.MOSS, J.Org.Chem. 31,3296(1967)
H.DÜRR,G.SCHEPPERS, Chem.Ber. 100,3236(1967); E.T.McBEE,
J.A.BOSOMS,C.J.MORTON, J.Org.Chem. 31,768(1966)
- 82) E.T.McBEE,K.J.SIENKOWSKI, J.Org.Chem. 38,1340(1973)
W.v.E.DOERING,M.JONES JR, Tetrahedron Letters 1963,791
NENITZESCU,SOLOMONICA, Org.Synth., Coll.Vol.II, p.496
- 83) K.D.WARREN, J.chem.Soc. 1961,1412
- 84) L.FRIEDMAN,F.M.LOGULLO, J.Org.Chem. 34,3089(1969)
- 85) R.SUSTMANN, Tetrahedron Letters 1971,2717
- 86) R.W.FRANK,K.YANAGI, Tetrahedron Letters 1966,2905
- 87) R.W.FRANK,K.YANAGI, J.Amer.chem.Soc. 90,5814(1968)
- 88) P.J.CULHANE,G.E.WOODWARD, Org.Synth., Col.Vol.I, 408(1941)
- 89) S.SEKI,K.TAYA,K.YAMADA, Nippon Kagaku Zasshi 83, 117(1962)
(C.A. 56,11486 a, 59:500 h)
- 90) B.BAIGRIE,J.I.G.CADOGAN,J.R.MITCHELL,A.K.ROBERTSON,
J.T.SHARP, J.Org.Chem. 1972,2563
- 91) E.CLAR, Polycyclic Hydrocarbons, Springer Verlag1964,S.30
- 92) N.CAMPBELL,A.MARKS, J.chem.Soc. 1951,2941
- 93) H.W.D.STUBBS,S.H.TUCKER, J.chem.Soc. 1951,2939
- 94) G.L.CLOSS, Advances alicyclic Chem. 1,53(1966), S.62
- 95) G.L.CLOSS,W.A.BÖLL, J.Amer.chem.Soc. 85,3904(1965)
- 96) G.L.CLOSS,L.R.KAPLAN,V.J.BENDALL, J.Amer.chem.Soc. 89,
3376(1967)
- 97) G.L.CLOSS,W.A.BÖLL,H.HEYN,V.DEV, J.Amer.chem.Soc. 90,
173(1968)

- 98) M.FRANCK-NEUMANN,C.BUCHECKER, Tetrahedron Letters 1969,15
- 99) M.FRANCK-NEUMANN,C.BUCHECKER, Angew.Chem. 82,549(1970)
- 100) A.C.DAY,M.C.WHITING, J.chem.Soc.(London) C, 1966,1719
- 101) G.S.HAMMOND,R.G.BERGMAN,D.F.EATON, J.Amer.chem.Soc. 94,
1351(1972)
- 102) R.G.BERGMAN,R.A.KEPPEL, J.Amer.chem.Soc. 94,13506(1970)
- 103) R.HOFFMANN,G.D.ZEISS,G.W. VAN DINE, J.Amer.chem.Soc.
90,1485(1968)
- 104) R.GLEITER,R.HOFFMANN, J.Amer.chem.Soc. 90,5457(1968)
- 105) R.KEESE,E.P.KREBS,H.DÜRR, unveröffentlichte Ergebnisse.
H.DÜRR, Reactivity of Cycloalkencarbenes, Fortschritte
d. chem. Forschung, 40, S.103, 1973
- 106) W.BROSER,P.SIEGEL,H.KURRECK, Chem.Ber. 100,788(1967),
101,69(1968)
- 107) R.HOFFMANN, J.Chem.Phys. 39,1397(1963)
- 108) M.J.S.DEWAR,K.NARAYANASWAMI, J.Amer.chem.Soc. 86,
2422(1964)
- 109) J.E.BALDWIN,E.A.SMITH, J.Amer.chem.Soc. 89,1886(1967)
- 110) T.R.TUTTLE JR,S.J.WEISSMAN, J.Amer.chem.Soc. 80,5342(1958)
T.R.TUTTLE JR, J.Amer.chem.Soc. 84,1492(1962)
J.R.BOLTON, J.Chem.Phys. 41,2455(1964)
N.L.BAULD,J.H.ZOELLER JR, Tetrahedron Letters 1967,985
- 111) W.v.E.DOERING,L.H.KNOX, J.Amer.chem.Soc. 79,4947(1956),
83,1989(1961)
- 112) R.B.WOODWARD,R.HOFFMANN, Die Erhaltung der Orbital-
symmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1970
- 113) N.D.EPIOTIS, Angew.Chem. 86,841,848(1974)
- 114) L.SALEM,C.ROWLAND, Angew.Chem. 84,103(1972)
- 115) R.ANET,F.L.ANET, J.Amer.chem.Soc. 86,525(1964)
- 116) C.A.COULSON, Chemical Society Symposia, Spec.Publ.No.12
Chem.Soc., London, 1958, p.85

- 117) E.F.ULLMAN,E.BUNCCEL, J.Amer.chem.Soc. 85,2106(1963)
- 118) VAN BEKKUM,VERKADE,WEPSTER, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 78, 821(1959)
- 119) R.KUHN,D.REWICKI, Liebigs Ann.Chem. 706,250(1967)
- 120) K.BOWDEN,R.STEWART, Tetrahedron Letters 21,261(1965)
- 121) a) D.J.CRAM,J.M.CRAM, Accounts Chem.Res. 4,204(1971)
b) F.VÖGTLE,P.NEUMANN, Angew.Chem. 84,75(1972)
- 122) D.BRYCE-SMITH,A.GILBERT,D.A.ROBINSON, Angew.Chem. 183, 803(1971)
- 123) D.E.APPLEQUIST,R.SEARLE, J.Amer.chem.Soc. 86,1389(1964)
- 124) R.KUHN,H.TRISCHMANN,J.LÖW, Angew.Chem. 67,32(1955)
- 125) D.RAMART-LUCAS,J.HOCH, Bull.Soc.chim.France 5,848(1938)
- 126) H.A.STAAB, Einführung i. d. theoret. organ. Chemie, 4.Aufl. S.444, Weinheim 1966
- 127) G.L.CLOSS,W.A.BÖLL, Angew.Chem. 75,640(1963)
- 128) G.EGE, Tetrahedron Letters 1963,1667
- 129) A.C.DAY,M.C.WHITING, Chem.Comm. 1965,292
- 130) A.C.DAY,R.N.INWOOD, J.chem.Soc.(C) 1969,1065
- 131) J.VAN ALPHEN, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 62,491(1943)
- 132) R.HÜTTEL,J.RIEDL,H.MARTIN,K.FRANKE, Chem.Ber. 93, 1425(1960)
- 133) H.REIMLINGER, Chem.Ber. 100,3097(1967)
- 134) P.LUGER,CH.TUCHSCHERER,M.GROSSE,D.REWICKI, Chem.Ber. 109,2596(1976)
- 135) C.D.RITCHIE,R.E.USCHOLD, J.Amer.chem.Soc. 89,1721,2752 (1967); 90,2821(1968)
- 136) Unabhängig von uns haben DÜRR et al. auf entsprechendem Wege 1,2-diacylierte, in enolisierter Form vorliegende Cyclopenta[jk]fluorene erhalten.

- 137) L.HORNER, E.LINGAU, Liebigs Ann.Chem. 591, 21(1955)
- 138) G.KÖBRICH, H.TRAPP, Chem.Ber. 99, 670, 680(1966)
- 139) G.KÖBRICH, K.FLUTY, Chem.Ber. 99, 1773(1966)
- 140) P.BUCK, G.KÖBRICH, Angew.Chem. 79, 986(1967): 81, 136(1969)
- 141) G.A.OLAH, Friedel-Crafts and Related Reactions,
Interscience Publishers, New York, 1965, Vol.II,
S.979-1047

Diese Arbeit wurde im Institut für
Organische Chemie der Freien Universität
Berlin unter Anleitung von
Herrn Prof.Dr.D.Rewicki angefertigt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für
die Unterstützung und Förderung ihrer Durch-
führung danke ich Herrn Prof.Dr.D.Rewicki.

Lebenslauf

Am 28.2.1945 wurde ich als Sohn des Gartenbauingenieurs Heinz Große und seiner Frau Elisabeth in Jessen an der Elster geboren.

Ich besuchte die Rudolf-Steiner-Schule in Berlin-Dahlem, wo ich 1965 die Reifeprüfung ablegte.

Im WS 1965/66 begann ich mit dem Chemie-Studium an der Freien Universität Berlin, wo ich 1968 die Vordiplomprüfung, 1972 die Diplomchemiker-Hauptprüfung mit der Anfertigung der Diplomarbeit "Über die NMR-Spektroskopische Untersuchung der eingeschränkten Rotation der Vinylgruppe in substituierten Styrolen" und "Über die Stöchiometrie und Beständigkeit von Komplexen mit NMR-Shift-Reagenzien" ablegte. Diese Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. D. Rewicki angefertigt.

1972 nahm ich die Arbeit an der vorliegenden Dissertation auf.

Als wissenschaftlicher Assistent bin ich seit 1973 am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin tätig.

